Geochimica et Cosmochimica Acta

JOURNAL OF THE GEOCHEMICAL SOCIETY

Editors :

L. H. AHRENS, *Capetown*. C. W. CORRENS, *Göttingen*. E. INGERSON, *Washington*. S. R. NOCKOLDS, *Cambridge*. F. A. PANETH, *Mainz*. H. C. UREY, *Chicago*. JOHN VERHOOGEN, *Berkeley, Calif*. A. P. VINOGRADOV, *Moscow*. L. R. WAGER, *Oxford*. F. E. WICKMAN, *Stockholm*.

CONTENTS VOLUME 13, No. 1 1957

PAGE

HAROLD C. UREY, ALDO MELE, and TOSHIKO MAYEDA: Diamonds in stone meteorites 1

SAYED A. EL WARDANI: On the geochemistry of germanium . . . 5

ALFRED M. POMMER: Reduction of quinquevalent vanadium solutions by wood and lignite 20

R. S. YOUNG: The geochemistry of cobalt 28

H. G. F. WINKLER: Experimentelle Geseinsmetamorphose—I Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone 42

Some Current Papers in Other Journals 70

Announcement 80

Report of Meeting 80

PERGAMON PRESS LONDON • NEW YORK • PARIS • LOS ANGELES

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. L. H. AHRENS *Department of Chemistry, University of Capetown, Rondebosch, Cape Province, South Africa*
PROF. C. W. CORRENS *Sedimentpetrographisches Institut der Universitat, Lotzestr.* 13, *Göttingen, Germany*
DR. E. INGERSON *Geochemistry and Petrology Branch, U.S. Geological Survey, Washington* 25, *D.C., U.S.A.*
DR. S. R. NOCKOLDS *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England*
PROF. F. A. PANETH, F.R.S. *Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstrasse* 23, *Germany*
PROF. H. C. UREY, For. Mem. R. S. *The Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies, University of Chicago, Illinois, U.S.A.*
DR. JOHN VERHOOGEN *Department of Geology, University of California, Berkeley, California, U.S.A.*
PROF. A. P. VINOGRADOV *The Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow, U.S.S.R.*
PROF. L. R. WAGER, F.R.S. *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England*
PROF. F. E. WICKMAN *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm* 50, *Sweden*

Publishing Offices: Pergamon Press Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1 (EUSton 4455)

Four issues per volume, three volumes per year

Subscription *per annum* (including postage) (A) £16. 10s. (U.S.A. $46.50); (B) For individual subscribers who certify that the Journal is for their private use, £10. 10s. (U.S.A. $30.00). Members of the Geochemical Society, or non members who occasionally publish papers in the Journal, £3. 10s. (U.S.A. $10.00) *per annum.*

Payment must be made in advance

Back numbers, £7 (U.S.A. $19.60) per volume

Distributors: I. R. Maxwell & Co., Ltd., 4 & 5 Fitzroy Square, London W.1
and Pergamon Press Inc., 122 East 55th Street, New York 22, N.Y.

Pergamon Press are also publishers of the following Journals

JOURNAL OF NUCLEAR ENERGY (*including* THE SOVIET JOURNAL OF ATOMIC ENERGY *on behalf of the Pergamon Institute, a non-profit-making foundation*)
JOURNAL OF INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY
TETRAHEDRON (*the International Journal of Organic Chemistry*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED RADIATION AND ISOTOPES
*BULLETIN OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE U.S.S.R.; GEOPHYSICS SERIES
*BIOPHYSICS
*JOURNAL OF MICROBIOLOGY, EPIDEMIOLOGY AND IMMUNOBIOLOGY
*PROBLEMS OF HEMATOLOGY AND BLOOD TRANSFUSION
*PROBLEMS OF VIROLOGY
*PROBLEMS OF ONCOLOGY
*SECHENOV PHYSIOLOGICAL JOURNAL OF THE U.S.S.R.
CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE
JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND TERRESTRIAL PHYSICS
ANNALS OF THE INTERNATIONAL GEOPHYSICAL YEAR
I.U.G.G. NEWS LETTER
BULLETIN GÉODÉSIQUE
SPECTROCHIMICA ACTA
JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS
ACTA METALLURGICA (*for the Board of Governors of Acta Metallurgica*)
INTERNATIONAL JOURNAL OF THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS
DEEP-SEA RESEARCH
JOURNAL OF NEUROCHEMISTRY
JOURNAL OF PSYCHOSOMATIC RESEARCH
JOURNAL OF INSECT PHYSIOLOGY
INTERNATIONAL ABSTRACTS OF BIOLOGICAL SCIENCES (*for Biological and Medical Abstracts Ltd.*)
JOURNAL OF EDUCATION

**Translations of Russian journals published on behalf of the Pergamon Institute, a non-profit-making foundation*

PERGAMON PRESS LTD.

4 & 5 FITZROY SQUARE, LONDON W.1 122 EAST 55TH STREET, NEW YORK 22, N.Y.
24 RUE DES ÉCOLES, PARIS Ve 10638 SOUTH WILTON PLACE, LOS ANGELES 47, CALIF.

PRINTED IN NORTHERN IRELAND AT THE UNIVERSITIES PRESS, BELFAST

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 1 to 4. Pergamon Press Ltd., London

5856-29A

Diamonds in stone meteorites

HAROLD C. UREY, ALDO MELE, and TOSHIKO MAYEDA
Enrico Fermi Institute for Nuclear Studies,
University of Chicago

(*Received* 22 *April* 1957)

Abstract—A search for diamonds in the chondrites Richardton, Forest City, Holbrook. Warrenton, Indarch, Cold Bokaveld and Cape Girardeau and in the Goalpara achondrite has been made. Diamonds were found in Goalpara only.

DIAMONDS were first observed in meteorites by JEROFEJEFF and SATSCHINOFF (1888) in the achondritic stone meteorite, Novo Urei. They reported one per cent by weight on small black diamonds. This was confirmed by KUNZ (1888, 1890). SANDBERGER (1889) reported that he observed a small black diamond in the Carcote crystalline bronzite chondrite. Since these dates, no one has reported the presence of diamonds in stone meteorites. FOOTE (1891) reported diamonds in the Canon Diablo octahedrite and this observation has been confirmed by many workers and by KSANDA and HENDERSON (1939) using X-ray techniques. WEINSCHENK (1889) found diamonds in the Magura octahedrite. Graphite carbon in cubic form has been reported in Magura by HAIDINGER and PARTSCH (1846) in Youndegin and Cosby Creek, by FLETCHER (1887) in Toluca by COHEN and WEINSCHENK (1891) and in Smithville by HUNTINGTON (1894). These cubes of graphite are believed to be pseudomorphs of diamonds. Diamonds and these pseudomorphs have been found only in coarse octahedrites with the exception of Toluca, which is a medium octahedrite. Graphite nodules are also present in some of these. These facts indicate that iron meteorites first separated some carbon as graphite at temperatures and pressures such that this was the stable phase and then came under temperature and pressure conditions such that diamond was stable and then subsequently under conditions such that graphite was again stable. Also they were not within the diamond region long enough for all the graphite nodules to be converted to diamond.

Apparently no search for diamonds in stone meteorites has been made since 1890 until the present search was undertaken in September 1956. It would be particularly interesting if diamonds could be found in stone meteorites which have been dated by the potassium argon method because this would fix the minimum time since they were formed. Diamonds can hardly grow at low temperatures and, if temperatures were high, argon would be lost from the meteoritic material. Hence we attempted to find diamonds in the Richardton, Forest City, and Holbrook

meteorites which have been dated by this method. Large amounts of these meteorites exist so that we felt justified in sacrificing rather large amounts in our attempt to find diamonds in these stones. This search was unsuccessful, as will be described below. Smaller amounts of more rare meteorites were used also. We found diamonds only in Goalpara which is a Ureilite of which Novo Urei is the type specimen.

ANALYTICAL METHOD

The larger samples were broken from larger pieces with a cold chisel and surfaces were cleaned with a corundum wheel. The smaller samples were in powdered form and were residual samples from other work. The ground material was heated for 20–24 hr at 60–70°C with a solution of nitric and hydrochloric acid. The residue was centrifuged from the solution and washed with dilute nitric acid. In this way the metal was oxidized and some of the cations were removed. The residue was treated with sulphuric acid and hydrofluoric acid. The latter was added from time to time during one or two days until the silica was removed. The residual hydrogen fluoride was removed by evaporation. The remainder was washed with water and dried and constituted about 5 or 10 per cent of the original material.

After some preliminary experiments with $NaHSO_4$ and NaOH, it was found that the latter was more satisfactory as a flux for some very resistant minerals. The fusion was carried out in a nickel or silver crucible at 450°C for some hours, depending on the amount of material and its appearance, and the temperature was then raised to 600°C for a few minutes. The fused material was dissolved in dilute nitric acid, the insoluble residue was centrifuged from the solution, washed and dried. The dried sample was suspended in 5 ml of bromoform, then centrifuged and the top layer removed. Both the top and bottom layers were dried. Throughout the procedure all waste solutions were saved and examined with a microscope for solids and were only discarded if no solids were observed.

The final residues were subjected to X-ray diffraction analysis in order to detect the presence of diamond.

Finely ground commercial diamonds and graphite were subjected to the procedure. The diamonds were completely recovered and 40 per cent of the graphite was recovered.

RESULTS

Table 1 summarizes the results. The only sample containing diamond was that of Goalpara which is a Ureilite. The residue in this case consisted of a black powder whose grains were easily visible with the naked eye and had a black matt surface appearance under the microscope. The X-ray pattern also showed the presence of graphite. From the intensity of the X-ray lines it was judged that these grains were 60 per cent diamond. Fig. 1 is a reproduction of the X-ray diffraction patterns of the Goalpara diamonds and finely ground commercial diamonds. It is evident that the CuK_{α_1} and K_{α_2} lines are separated by the commercial diamonds but not by the meteoritic diamonds. From the diffuseness of these lines Professor W. H. Zachariasen estimated the size of the ultimate crystals

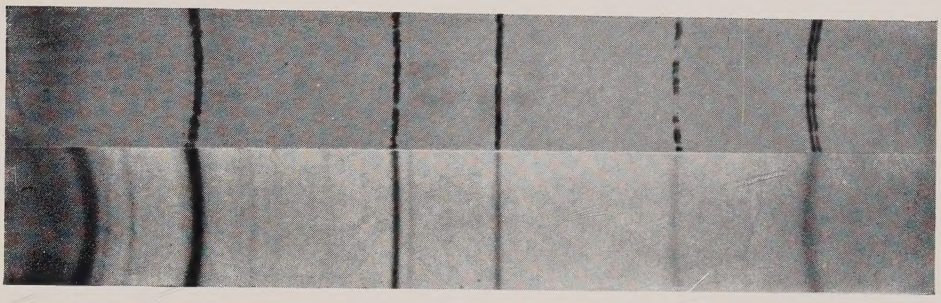
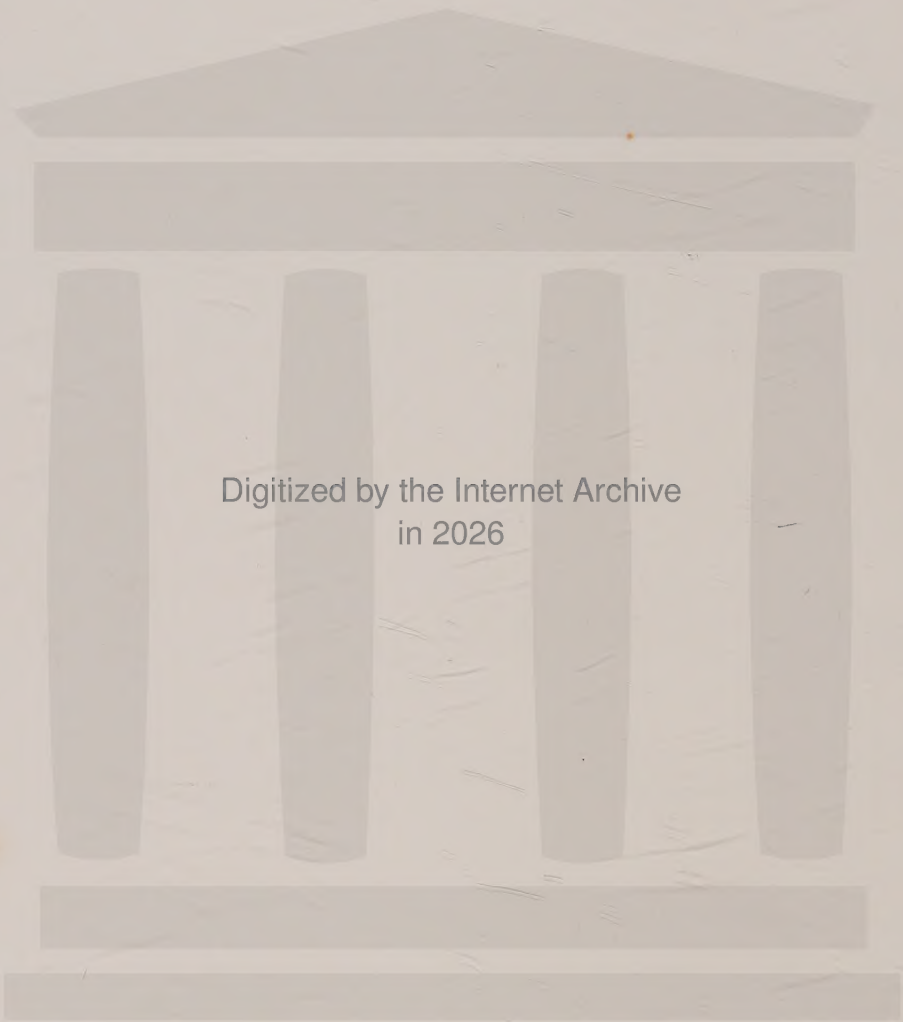


Fig. 1. X-ray diffraction patterns.
Top: Commercial diamonds. Bottom: Goalpara diamonds.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/geochimica-et-cosmochimica-acta_1957_13_1

as ~100 Å. This very small size favours the view that these diamonds were produced under unfavourable conditions for the growth of large crystals, i.e., either at comparatively low temperatures during a long period of time or at higher temperatures during shorter times. It will be noted that no smaller limit is reported in the case of the larger quantities of Richardton, Forest City, and Holbrook. This is due to a residue of resistant minerals, presumably chromites,

Table 1

Meteorite	Sample weight before acid treatment (g)	Upper limit for diamond
Richardton (chond.)	102	<0·02%
Forest City (chond.)	71	<0·02%
Holbrook (chond.)	116	<0·02%
Warrenton (carb. chond.)	2·1	<0·05%
Indarch (carb. chond.)	2·6	<0·03%
Cold Bokkaveld (carb. chond.)	0·8	<0·03%
Goalpara (achond.)	1·8	0·3%
Cape Girardeaux (chond.)	1·5	<0·05%
White diamond finely powdered	0·005	~100% recovered
Graphite	0·3	> 40% recovered

which resisted our flux treatment and this decreased the sensitivity of the X-ray detection method. However, the residue was examined with the microscope and no visible diamond particles, such as those observed in the case of Goalpara, were observed. We believe the true limit of diamonds in these objects to be about 0·1 to 0·01 of those reported in the table.

The problem of the origin of diamonds and of the kamacite and taenite of iron and stone meteorites has been discussed by Urey (1956). The problem is a most intricate one, but it seems likely that they originated in the primary objects discussed by Urey.

Acknowledgements—We wish to thank Miss Ann Plettinger for making the X-ray diffraction spectra which were considered to be the crucial test for diamonds in these studies. Also we are indebted to Prof. Zachariasen for his interpretation of these spectra.

References

Cohen E. and Weinschenk E. (1891) *Ann. naturh. (Mus.) Hofmus., Wien* **6**, 131–165.
Fletcher (1887) *Miner. Mag.* **7**, 124–130.
Foote A. E. (1891) *Amer. J. Sci.* **42**, 413–417.
Haidinger W. and Partsch C. (1846) *Ann. Phys. Lpz.* **67**, 437–439.
Huntington O. W. (1894) *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* **29**, 251–260.

Jerofejeff M. and Satschinoff P. (1888) *Mém. Soc: Russe Miner.* **24,** 263.
Ksanda C. J. and Henderson E. P. (1939) *Amer. Min.* **24,** 677–80.
Kunz G. F. (1888) *Science* **11,** 118; (1890) *Amer. J. Sci.* **40,** 318.
von Sandberger F. (1889) *Neues Jb. Min. Geol. Paläont.* **2,** 173.
Urey H. C. (1956) *Astrophys. J.*, **124,** 623–637.
Weinschenk E. (1889) *Ann. naturh. (Mus.) Hofmus., Wien.* **4,** 94, 101.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 5 to 19. Pergamon Press Ltd., London

On the geochemistry of germanium*

Sayed A. El Wardani
Department of Oceanography, University of Washington

(*Received* 1 *April* 1957)

Abstract—Estimates of the abundance of germanium have been lowered to about 10 p.p.m. for its cosmic level and 1 p.p.m. for the earth's crust, as compared to Goldschmidt's values of 55 p.p.m. and 7 p.p.m., respectively. Germanium in iron meteorites varied from less than 1 p.p.m. to 500 p.p.m.; chondrites were fairly uniform in their germanium content, which varied between 6 and 12 p.p.m. The concentration in granites, basalts and gabbros was consistently about 1 p.p.m. and thermal springs were found to be almost devoid of germanium. Germanium is classified among the less volatile elements when its escaping tendency is compared with that of other elements.

1. Introduction

Early estimates of the abundance of germanium in the earth's crust by Clarke (1924) are of historical interest only, because they were not based on actual determinations of the element. Recent references to germanium abundance quote estimates by either the Noddacks (Noddack, 1930; 1931; 1934; 1939) or Goldschmidt (Goldschmidt, Hauptmann, and Peters, 1933; Goldschmidt and Peters, 1933; Goldschmidt, 1937). Goldschmidt found an average content of 4 p.p.m. for igneous rocks and 7 p.p.m. for sedimentary rocks (mostly from the analysis of shales), but he took 7 p.p.m. for the abundance of germanium in the earth's crust. Goldschmidt's estimate for the cosmic abundance of germanium is 55 p.p.m. and is based on spectrographic determinations. The Noddacks' estimate (1930) was based on the spectrographic analysis of some 1600 minerals and rocks, including a mixture of 110 eruptive rocks; however, the detailed results of few of their determinations were published. Noddacks' average for igneous rocks is 1 p.p.m., and for the cosmic abundance is 31 p.p.m.

Since 1937 only a few determinations of germanium in igneous rocks have been made, spectrographically (Preuss, 1941; and Harris, 1954) and colorimetrically (Hybbinette and Sandell, 1942; Schneider and Sandell, 1954). The range reported for this more recent work was from 0·8 p.p.m. to 3·0 p.p.m.

During the preparation of this manuscript, Onishi (1956b) published the results of his germanium analyses for a number of geomaterials including some 18 chondrites. His findings are referred to in the appropriate sections of this paper and are compared with the data obtained by the present writer. Several of the samples were analysed independently by both Onishi and the present author. In one way, the duplication was unfortunate; in another way, the two independent studies corroborate one another and the data are generally in excellent agreement.

The data prior to 1956 for the abundance of germanium are well summarized by Onishi (1956b). The present paper provides data on the germanium content of

* Contribution No. 212 of the Department of Oceanography, University of Washington. Contribution No. 946, New Series, Scripps Institution of Oceanography.

chondrites, iron meteorites, common igneous rocks, sedimentary rocks, and thermal spring waters.

2. Analytical Method

The procedure for determining germanium in geological material is being prepared by the author for publication. In brief, germanium is determined spectrophotometrically as the phenylfluorone-germanium complex. A Beckman Model DU Spectrophotometer is used and the absorbency is measured at 505μ. A 100-mesh powder of silicate rock (0·2–0·5 g) is put completely into solution by first treating with hydrofluoric acid in a platinum dish to remove the silica, and next fusing the residue with potassium pyrosulphate. Before converting the germanium into the phenylfluorone complex, the element is first separated by distilling as germanium tetrachloride from nearly-constant boiling point hydrochloric acid solution. For 1 p.p.m. of germanium the error is within 10 per cent, and for higher germanium concentrations it is proportionately less. Table 1 records the recovery of germanium from the complex matrix of pelagic clays to which known amounts have been added, and Table 2 gives the results of independent laboratory analyses for the same original material.

Table 1. Recovery of germanium from pelagic red clay
(Red clay Y2P-96, Lat. 20°50′ N., Long. 125°14·5′ W.)

Ge present* p.p.m.	Ge found p.p.m.
2·5	2·4
5·0	5·2
10·0	9·5
16·0	15·5
20·0	20·0
52·0	50·0

* The original germanium content of this sediment was 2·0 p.p.m., determined independently by the author's method and that of Schneider and Sandell (1954). Germanium was then added to increase the content to the amounts indicated.

In the Schneider and Sandell (1954) procedure, silicate rock powder is first treated with a mixture of nitric, sulphuric, and hydrofluoric acids. Germanium is then separated from interfering elements by taking up the residue in concentrated hydrochloric acid and extracting germanium tetrachloride with carbon tetrachloride. The element is next transferred to an aqueous solution by shaking the carbon tetrachloride solution with water. Subsequently, a photometric determination is made of the phenylfluorone complex. In spite of the differences in techniques used for decomposing the material and separating the element, the agreement between the author's results and those obtained by independent analysts using the Schneider–Sandell (1954) procedure is striking. This agreement was also pointed out and discussed by Onishi (1956a and b). These independent tests, made at different laboratories, give confidence in the values so obtained for the abundance of germanium.

Table 2. Independent laboratory analyses

Material	Present method p.p.m.	Other methods p.p.m.	Analyst and method
Pacific Red Clay Lat. 20°50′ N. Long. 125°14·5′ W.	2·0 2·1 2·1 2·0 1·95	2·0	A. Maxwell Geol. Surv. of Canada; Modified Schneider and Sandell colorimetric, technique (1954).
Average	2·0		
		1·5	Peter Zubovic, U.S. Geol. Survey, phenylfluorone colorimetric method, sensitivity 1 p.p.m.
		Not detected	Nola B. Sheffey, U.S. Geol. Survey, spectrographically,*
Pacific Red Clay Lat. 11°20′ S. Long. 142°25·5′ W.	1·0	Not detected	Nola B. Sheffey, U.S. Geol. Survey, spectrographically.*
		Not detected	Peter Zubovic, U.S. Geol. Survey, phenylfluorone colorimetric method, sensitivity 1 p.p.m.
Grand Marais diabase, Minn.†	1·4‡	1·4	Schneider and Sandell (1954).
Chondrite, composite of 7 meteorites§	10·6	10·0	Onishi and Sandell, personal correspondence; and later Onishi (1956a and b).

* Limit of sensitivity for germanium in the spectrographic technique used is reported to be 0·0002 per cent.

† Percentage composition; Si_2O 52·7, Al_2O_3 14·5, Fe_2O_3 7·4, FeO 5·6, MgO 3·7, CaO 8·0, Na_2O 3·2, K_2O 1·1, TiO_2 1·8, P_2O_5 0·25, MnO 0·24.

‡ Average of triplicate analyses of 1·4, 1·4, 1·4.

§ Arriba, Colo.; Beenham, N. Mex.; Cope, Colo.; Coterfield, Neb.; Morland, N. Mex.; Plainview, Texas; Roy, N. Mex.

3. Germanium in Meteorites

No analyses of meteorites for germanium are available since the early work of Goldschmidt and the Noddacks more than 20 years ago.* A summary of previous data and estimates of germanium in meteorites is given by Onishi (1956b).

Seven iron meteorites and eight chondrites (including two composites) were analysed for germanium. The results are shown in Tables 3 and 4 respectively. In Table 3 the nickel content of the iron meteorites is also given.

Onishi (1956b) reported the analyses of 18 individual chondrites and 2 com-

* While this manuscript was being prepared, Onishi (1956b) has published the results of the analysis of 18 individual chondrites and 2 composites.

Table 3. Germanium in iron meteorites

Meteorite	Description*	Ge, p.p.m.	Ni, per cent
Tlacotepec	Ataxite	<1·0	16·23
Duchesne	Fine octahedrite	<1·0	9·12
Edmonton	Fine to finest octahedrite	38·0	12·66
Toluca	Medium octahedrite	270·0	8·31
Henbury	Medium octahedrite	270·0	7·66
Canon Diablo	Coarse to coarsest octahedrite	350·0	7·18
Magura	Coarse octahedrite	520·0	7·08

* Prior and Hey (1953)

posites. All chondritic materials analysed by the present author were independently analysed by Onishi. In spite of the differences in techniques used for decomposing the material and for separating of the element, and in the type of instrument used, the data are in good agreement. The author's range for the individual chondrites is 6·6*–12·0 p.p.m. with an average of 9·2 p.p.m. germanium as compared to a range of 9·0–12·4 p.p.m. and an average of 10·6 p.p.m. germanium obtained by Onishi. Onishi found 9·5, 10·0 p.p.m. (duplicate analyses) and 11·7, 10·9 (duplicate analyses) for composite I and II respectively. Onishi's average for the two composites is 10·5 p.p.m. as compared to 10·0 p.p.m. for the present author. The average germanium content of all chondritic material analysed by Onishi is 10·6 p.p.m. as compared to 9·4 p.p.m. found by the present author.

The grand average of both Onishi's and the present author's germanium values for chondrites give 10 p.p.m. for the cosmic abundance of the element. This corresponds to less than one-fifth Goldschmidt's 55 p.p.m. (Goldschmidt, 1954) and one third the Noddacks' value of 31 p.p.m. (Noddack, 1934) for the cosmic abundance of germanium.

Chondrites have fairly uniform germanium content. Such uniformity has been found for other trace elements such as molybdenum (Kuroda and Sandell, 1954), and gallium (Onishi and Sandell, 1956). Although some of the chondrites used in the present work are badly weathered, it does not appear that weathering has changed the germanium content significantly, inasmuch as the chondrites analysed show no apparent relationship between the germanium content and the degree of weathering.

If we adopt the Urey–Craig (1953) average for silicon in chondrites, namely 18 per cent, we obtain a weight ratio $Ge/Si = 10{\cdot}0/18 \times 10^4 = 5{\cdot}6 \times 10^{-5}$, as

* This represents the poorest agreement between the two workers. A single analysis by the present author gives 6·6 p.p.m. for the Ladder Creek chondrite as compared to 9·2, 9·2 p.p.m. (duplicate analyses) of the same chondrite by Onishi.

Table 4. Germanium in chondrites

Chondrite	Description*	Ge, p.p.m.
Composite I:		10·3, 10·9
Arriba, Colo.	Polymict brecciated intermediate chondrite	
Beenham, N. Mex.	Veined grey hypersthene chondrite (Leard) or intermediate (Wahl)	
Cope, Colo.	No description	
Cotesfield, Nebr.	No description	
Morland, Kans.	Crystalline chondrite	
Plainview, Tex.	Polymict brecciated veined intermediate chondrite	
Roy, N. Mex.	Crystalline spherical bronzite chondrite	
Composite II:		9·4, 9·6
Alamogordo, N. Mex.	Crystalline spherical chondrite	
Estacado, Tex.	Crystalline bronzite chondrite	
Gladstone, N. Mex.	Black veined crystalline spherical chondrite	
Kingfisher, Okla.	Black chondrite	
Gruver, Tex.	No description	
Ladder Creek, Kans.	Crystalline spherical chondrite	
Melrose, N. Mex.	Hypersthene chondrite	
Arriba, Colo.	Polymict brecciated intermediate chondrite	9·2, 9·0
Ladder Creek, Kans.	Crystalline spherical chondrite	6·6
Melrose, N. Mex.	Hypersthene chondrite	9·3, 9·6
Plainview, Tex.	Polymict brecciated veined intermediate chondrite	12·0
Roy, N. Mex.	Crystalline spherical bronzite chondrite	8·8
	Average.....	9·4
	Component phases of chondrites	
Composite 11		
Magnetic fraction	38·8 per cent of the sample	29·0
Nonmagnetic fraction	61·2 per cent of the sample	2·5

* Prior and Hey (1953)

compared to a weight ratio Ge/Si = $1{\cdot}0/2{\cdot}7 \times 10^5 = 0{\cdot}37 \times 10^{-5}$ for the earth's crust (based on the present work). The high germanium content of the magnetic fraction indicates the strong siderophilic nature of the element.

On comparing the germanium content of the chondrites with that of the iron meteorites, we find that the concentration is relatively uniform in chondrites with

a maximum variation factor of 2. However, the iron meteorites show either a quantization of germanium, or a continuous distribution of meteoritic types and compositions with variation in the germanium content up to 500-fold or more.

Valid conclusions can scarcely be drawn from the few analyses of iron meteorites; nevertheless, two possibilities may be suggested:

(1) An inverse relationship possibly may exist between the germanium and nickel contents of iron meteorites.

(2) The germanium content of iron meteorites may be related to their structure, inasmuch as this content decreases from coarse octahedrites to fine octahedrites.

Additional analyses may reveal that iron meteorites possibly can be classified on the basis of their germanium and nickel contents.

While the Henbury meteorite, with a nickel content of 7·66 per cent, had 270 p.p.m. germanium, we find that the Magura meteorite, with an almost identical nickel content, has 520 p.p.m. germanium. The present data on germanium in meteorites reveal the complexity of the problem and suggest the need for more experimental studies before the physicochemical conditions associated with the formation of meteorites can be explained.

4. Germanium in Rocks and Minerals

4.1. *Igneous rocks and their component minerals*

Both composites and individual samples have been analysed to obtain average concentrations of germanium in common rock types. According to Daly (1933), granitic rocks comprise at least 95 per cent of all intrusive rocks, and basalts about 98 per cent of the extrusive rocks. It is considered satisfactory for the present purpose to take the average germanium content of granites and basalts as representative of the germanium abundance of the earth's crust. The germanium content of igneous rocks analysed by the author is given in Table 5. Independent analyses by Onishi (1956b) are in good agreement with the present data. Onishi's averages for igneous rocks are reported in Table 6 for purposes of comparison.

The abundance of germanium is practically the same for granitic rocks, basalts, diabases, and gabbros. The average germanium content of the earth's crust, based on the samples analysed by this author, may be taken as 1·0 p.p.m. in comparison to 7 p.p.m. as estimated by Goldschmidt (1937). Onishi (1956b) gives 1·5 ± 0·5 p.p.m. as the most reasonable figure for the germanium content of the lithosphere.

Based on the average chemical composition of igneous rocks (Nockolds, 1954), the ratio of germanium to silicon for the common rock types analysed is as follows:

Rock type	Ge/Si (wt. ratio)
Granites	$3{\cdot}3 \times 10^{-6}$
Basalt and diabases	$5{\cdot}0 \times 10^{-6}$
Gabbros	$5{\cdot}0 \times 10^{-6}$

The present data and those of Onishi (1956b) indicate that if there is any preferential enrichment of germanium relative to silicon in the silicate rock-forming

Table 5. Germanium in igneous rocks and their minerals

Sample	Ge, p.p.m.
Granitic rocks	
Porphyritic granite, Stearns Co., Minn.	1·1, 1·1
Hornblende granite, Freedhem, Minn.	0·9, 1·0
Porphyritic granite, Benton Co., Minn.	1·0
Quartz monzonite, Warman, Minn.	1·0, 1·1
Granite porphyry, Benton Co., Minn	1·2
Biotite granite (coarse grained), Benton Co., Minn.	0·9, 0·9
Biotite granite (fine grained), Benton Co., Minn.	1·1, 1·0
Granite "red," Benton Co., Minn.	1·4
Granite "red," Lower Falls, Snake River, Minn.	1·4, 1·5
Granite, near Pierz, Minn.	1·1, 1·2
Hornblende tonalite, Freedhem, Minn.	1·0, 0·9
Quartz monzonite, Rockville, Stearns Co., Minn.	0·9
Composite of 6 Central Texas granites (equal weights): Cassaday; Town Mtn.; Granite Mtn.; Llanite; Patrick Granite; Bear Mtn.	1·5
Composite of 5 granites (equal weights): Porphyritic granite, Stearns Co., Minn.; Hornblende granite, Freedhem, Minn.; Granite porphyry, Benton Co., Minn.; Biotite granite, Benton Co., Minn.; Granite "red", Benton Co., Minn.	1·2, 1·1
Composite, rhyolite, Cook Co., Minn (12 beach pebbles)	1·1, 1·0
Average	1·1

Sample	Ge, p.p.m.
Basic igneous rocks	
Diabase, Grand Marais, Minn.	1·4, 1·4*
Diabase, N.B.S., S.S. No. 4984	1·3, 1·2
Deccan Trap, N.B.S., S.S. No. 4978	1·3, 1·2
Basalt, N.B.S., S.S. No. 4978	1·2, 1·2
Basalt and diabase, composite of 8: Diabase, Grand Marais, Minn.; Diabase, Interstate Park, Wis.; Basalt, Douglas Creek, Wash.; Basalt, Columbia River; Diabase, S.S. No. 4984; Basalt, Deccan Trap; Basalt, St. Cloud, Minn; Diabase, porphyritic, Interstate Park, Wis.	1·3, 1·4
Basalt, composite of 8: Albert Lake, Oregon; Columbia Plateau; West of Madras; Devils Post Pile, Calif.; Keeler, Calif.; Blairsden, Calif.; Washington; S.S. No. 4985.	1·3, 1·2
Average	1·3

Table 5 (*continued*)

Gabbros	
Gabbro, composite of 6: Gabbro, Mora, Minn.; Gabbro, Lake Isabena, Minn.; Orthoclase Gabbro, Duluth, Minn.; Gabbro (above cement plant), Duluth, Minn.; Gabbro (S. Goldich sample), Duluth, Minn.; Gabbro, Duluth, Minn.	1·2, 1·3
Gabbro, Duluth, Minn.	1·1
Gabbro (S. Goldich sample), Duluth, Minn.	1·3, 1·5
Gabbro (above cement plant), Duluth, Minn	0·9, 0·8
Average	1·1
Average of all igneous rocks analysed = 1·1 p.p.m. Ge	
Minerals	
Quartz, extracted from manganese nodule, Pacific, lat. 19°49′ N., long. 121°43·5′ W.	0·0, 0·0
Quartz, pegmatitic, optical grade, Brazil	0·0, 0·0
Quartz, pegmatitic, Oak Grove, California	0·0
Quartz, locality and type not known	0·0
Feldspar, composite of 5: Pegmatitic microcline, Colo.; Pegmatitic orthoclase, Oak Grove, Calif.; Pegmatitic andesine, Hemet, Calif.; Anorthite; Oligoclase	0·9
Augite, Franklin, New Jersey	0·6
Augite, Danville, New Jersey	1·7
Hornblende, unknown location	2·0
Olivine, unknown location	1·6
Olivine, unknown location	2·1
Magnetite, unknown location	1·1
Magnetite, unknown location	0·9
Ilmenite, unknown location	1·0, 0·9
Hematite, unknown location	3·6, 3·4
Apatite, unknown location	0·0

* Independent analysis (Schneider and Sandell, 1954) gives 1·4 p.p.m. germanium.

minerals, it is found in the least-linked silicate structures, substantiating the findings of Harris (1954), and in contrast to Goldschmidt–Peters data suggesting an enrichment of germanium in silicic over subsilicic rocks.

In its distribution in igneous rocks and their component minerals, germanium does not appear to follow closely any one of the major constituents. Its absence in quartz and its presence in all the silicates analysed,* indicate that the element may frequently substitute for silicon in the silicates (Goldschmidt, 1926).

The principles governing the distribution of trace elements in minerals and rocks

* Zeolites (phillipsites) failed to give measurable germanium. The results of these analyses will be included in a separate paper on the marine geochemistry of germanium, being prepared by the author.

Table 6. Average germanium content of igneous rocks (Onishi, 1956b)

Rock (number of samples)	Range Ge, p.p.m.	Average Ge, p.p.m.
Granitic rocks (43)	0·7–1·8	1·3
Japanese (35)	0·7–1·8	1·3
U.S.A. (8)	0·9–1·8	1·2
Intermediate rocks (12)	0·9–2·0	1·5
Japanese (10)	1·3–1·7	1·5
Basalts and diabases (15)	1·0–1·7	1·3
Japanese (5)	1·0–1·7	1·5
Other localities (10)	1·1–1·6	1·3
Gabbros (20)	0·8–1·8	1·2
Japanese (12)	0·8–1·7	1·2
Other localities (8)	0·8–1·8	1·3
Ultramafic rocks (8)	0·7–1·6	1·0

were formulated by Goldschmidt (1937). The respective ionic radii (Ahrens, 1952) of Ge^{+4} and Si^{+4} are 0·53 Å and 0·42 Å. Although the ionic radii difference exceeds 15 per cent (the limit for isomorphous substitution), experimental evidence indicates that the two elements are similar geochemically in some compounds. The fairly uniform distribution of germanium among the common igneous rocks may be due to the ability of the element to replace a number of other elements in the rock-forming minerals. It is found in feldspars, amphibole, olivine, magnetite, and ilmenite, but is absent in quartz.

4.2. *Sediments of North America*

The germanium content of sediments and sedimentary rocks of North America is presented in Table 7. Analyses of reference clay minerals of the American Petroleum Institute are also included in the table. These analyses show that germanium is commonly present in shales and clays and their minerals, substantiating Goldschmidt's rules for the occurrence of germanium (Goldschmidt, 1926). Limestones, and dolomites contribute no germanium to the sediments, and sandstones most probably are similar to quartz in being devoid or possessing a fraction of a part per million of germanium.

Shales may show a strong variation in their germanium content depending on the type of shale and its organic content. Breger and Schopf (1955), by a semiquantitative spectrographic technique, were able to show that shales from the Chattanooga formation contain from 10-40 p.p.m. of germanium in the ash. A Chattanooga shale (IAB15B-3) received from Dr. I. A. Breger showed 16·6 p.p.m. germanium (or 25 p.p.m. in the ash) by the present method.

While the analysed shales give an average of 1·1 p.p.m. of germanium, similar

Table 7. Germanium in sediments of North America

Sample	Ge, p.p.m.
Shales	
Composite (3), St. Croix Falls, Wis.	0·8, 0·8
Shale, Glenwood, lower half, Minneapolis, Minn.	1·6, 1·5
Shale, Cambrian, St. Croix Falls, Wis.	1·5
Shale, pyritic, St. Croix Falls, Wis.	0·8
*Clays and clay minerals**	
Clay, cretaceous, Two Rivers, Minn.	1·0
Clay, residual, Redwood Falls, Minn., No. 27	1·1
Clay, cretaceous, Two Rivers, Minn., No. 17	1·0, 1·1
Illite, Morris, Ill.	1·2, 1·2
Illite, Fithian, Ill.	1·2
Kaolinite, Murfreesboro, Ark.	1·3, 1·4
Kaolinite, Macon, Ga.	1·3, 1·3
Kaolinite, Bath, S.C.	1·1, 1·1
Kaolinite, Mesa Alta, N. Mex.	1·0
Montmorillonite, marine, Polkville, Miss.	0·5
Montmorillonite, marine, Upton, Wyo.	0·5
Montmorillonite, marine, Little Rock, Ark.	0·5
Montmorillonite, non-marine, Otay, Calif.	2·3
Montmorillonite, non-marine, Chambers, Ariz.	12·0, 12·0
Montmorillonite, non-marine, Pioche, Nev.	0·0, 0·0
Montmorillonite, non-marine, Cameron, Ariz.	1·3, 1·2
Nontronite, non-marine, Spokane (Garfield), Wash.	0·0, 0·0
Glauconite, No. 28, (S.I.O. sample)	2·0, 2·0
Limestone and sandstone	
Limestone, Kasota, Minn.	0·0, 0·0
Dolomite, Platteville, Minneapolis, Minn.	0·0, 0·0
Dolomite, Red Wing, Minn.	0·0
Dolomite, Hastings, Minn.	0·0
Beach sand, washed with HCl, La Jolla, Calif.	0·5, 0·5
St. Peter sandstone, Minneapolis, Minn.	0·5, 0·5
Miscellaneous	
Gypsum, unknown locality	0·0
Barite, unknown locality	0·0
Zeolite, Natrolite, unknown locality	0·0, 0·0
Goethite, Pikes Peak, Colo.	16·0, 16·0

* All clay minerals analysed except glauconite No. 28 are Standard A.P.I. minerals.

to that for the average of igneous rocks, the wide variation of germanium content in shales makes it very difficult to arrive at an average figure for all shales. An average somewhat higher than that for igneous rocks is conceivable because of the scarcity of germanium in limestones and sandstones, because of the probable mobility of germanium, and because of its escape from magmas and its subsequent addition to the sea and the sediments. For the quantitative geochemical treatment at the present time, the average germanium content for all shales is estimated as twice that of the germanium content of igneous rocks, obtained by the present author.

A figure of 2·0 p.p.m. germanium is given by Onishi (1956b) as the weighted average of 3 composites of 60 European and Japanese shales and his duplicate analyses of 4 Japanese shales gave a range of 0·8 to 1·7 p.p.m. with an average of 1·6 p.p.m. germanium. Our knowledge of the distribution of germanium in sedimentary rocks, particularly shales, is still fragmentary and analysis of larger numbers of samples is desirable.

4.3. *Shelf and deep-sea sediments*

Table 8 lists the number of samples analysed and the average germanium content of shelf and deep-sea sediments. The location and description of the samples

Table 8. Germanium in shelf and deep-sea sediments

Material	Number of samples	Ge, p.p.m.
Shelf and basin sediments	17	1·1
Pelagic clays (Pacific)	27	2·0
Globigerina ooze (Pacific)	4	0·0

analysed and their individual germanium content are being covered in a paper currently being prepared by the author on the marine geochemistry of germanium.

5. Cycle and Balance of Germanium

Germanium finds its way to the ocean and into sediments most probably in association with clay minerals and detrital minerals. Doubtless some germanium is present in solution in ionic or molecular form. The germanium content of sea water was found by the author to be 5×10^{-5} p.p.m.; the total amount in the ocean waters, accordingly, is negligible compared to that in the sediments.

The problem of quantitative geochemistry has been studied by Goldschmidt (1933), Kuenen (1941; 1946; 1950), Rankama and Sahama (1950), and recently by Wickman (1954).

After complete weathering of an igneous rock, only the resistates such as quartz, ilmenite, and magnetite will be left. Elements which enter into solution are ultimately incorporated in limestone, dolomite, shales, and clays. Some elements remain in solution and are therefore found in sea water. The problem

can be represented by the following equation: $i_x I = m_x M + s_x S$, where I = the total amount of weathered average igneous rocks; M = the total amount of sea water; S = the total amount of sediments formed from igneous rocks; i_x, m_x, s_x = the weight percentages of an element x in each type of material.

Since granites and basalts form at least 95 per cent and 98 per cent of the intrusive and extrusive rocks respectively (Daly, 1933), deep-sea and shelf sediments are assumed to have been formed from granite and basalt.

Opinions differ concerning the absolute amounts of the shelf and deep-sea sediments and their relative importance in contributing to the total amount of sediment. Furthermore, the proportion of shale, sandstone, and limestone in sediments of the continental shelf is open to question. The extent of contribution of deep-sea sediments to the total has been emphasized especially by Kuenen (1941; 1946; 1950). According to Goldschmidt (1933), weathered igneous rock amounts to $1{\cdot}6 \times 10^5$ g/cm^2 of the earth's surface.* If we assume that an equal weight of sediments resulted from the weathering of this amount of igneous rocks with the proportions 80 per cent shale and clay, 10 per cent sandstone, and 10 per cent limestone and dolomite (Goldschmidt's figures are 91 per cent clastics and 9 per cent limestone and dolomite), and if we take the germanium content of shales and clay as 2·0 p.p.m., and that of sandstone and limestone as 0·0 p.p.m., we then have:

$$\text{germanium from igneous rock} = 1{\cdot}6 \times 10^5 \times 1{\cdot}0 \times 10^{-6} = 0{\cdot}16 \text{ g/cm}^2$$

$$\text{germanium in sediments} = 1{\cdot}6 \times 10^5(0{\cdot}8 \times 2{\cdot}0 + 0{\cdot}2 \times 0{\cdot}0)10^{-6} = 0{\cdot}26 \text{ g/cm}^2.$$

The excess germanium amounts to 0·1 g/cm^2.

The physical and chemical properties of some germanium compounds suggest an appreciable mobility for the element germanium. Germanium tetrachloride and germanous oxide are volatile at moderately low temperatures. Germanium oxides are relatively soluble in water and the sulphides dissolve readily in alkalies and alkaline sulphide solutions, giving soluble thiosalts. There is evidence for the transport of some elements from deep sources to the surface, inasmuch as they are present in thermal waters (Brannock *et al.*, 1948; White and Brannock, 1950). Seven hot-spring water samples from different localities were analysed for germanium. The results, given in Table 9, indicate that thermal spring waters may be practically devoid of germanium.

An attempt was made to compare the escaping tendency of germanium with that of a few elements which form volatile compounds. The relative escaping tendencies are obtained by taking the excess of element now in the atmosphere, hydrosphere, and sediments, and expressed in g/cm^2 of the earth's surface, and dividing by the amount of the element (g) found in the frustrum of a cone which has a 1 cm^2 base at the earth's surface and which extends downward 60 km through the granitic and basaltic shell. Although the absolute values of the ratios have little significance, the relative magnitudes may be used as a rough measure of the escaping tendencies and the behaviour of elements. The calculation of the escape ratios is represented by the following example for germanium: amount of

* Wickman (1954) gave $1{\cdot}94 \times 10^5$ g/cm^2 as the most probable amount of weathered igneous rock.

Table 9. Germanium content of thermal spring waters*

Sample	Location	Ge, p.p.m.
1233	Steamboat Springs, Nevada, Spring No. 50, February, 1955	0·04
599	Norris Basin, Yellowstone Park, Spring near Hurricane Vent, August, 1953	0·04
1278–28	Raudara', Reykjavik, Iceland	0·00
602	Punch Bowl Spring, Upper Basin, Yellowstone Park, Wyoming, August, 1953	0·00
587	Magnesia Spring, The Geysers, California, August, 1953	0·00
586	Devil's Range Spring, The Geysers, California, August, 1955	0·00
590	Large boiling pool, Sulphur Works, Lassen Park, California, August, 1953	0·00

* Samples were provided by Dr. Harmon Craig of the Scripps Institution of Oceanography.

excess germanium $= 0{\cdot}1$ g/cm^2; amount of material from which this is assumed to be derived $= 6 \times 10^6 \times 3 \times 1 = 1{\cdot}8 \times 10^7$ g/cm^2; amount of germanium in this mass $= 1{\cdot}8 \times 10^7 \times 1{\cdot}0 \times 10^{-6} = 18$ g/cm^2; escape ratio of germanium $= 0{\cdot}1/18$, approximately 0·005. The escape ratios for hydrogen, chlorine, arsenic, antimony, molybdenum, copper, and zinc are given in Table 10.

Table 10. Calculated escaping ratios for some elements

Element	Escape ratio	Source of data
Ge	0·005	Present Work
As	0·03	Onishi and Sandell (1955a)
Sb	0·03	Onishi and Sandell (1955b)
Cu	0·002	Kuroda and Sandell (1953)
Zn	0·002	Kuroda and Sandell (1953)
S	0·05	Kuroda and Sandell (1953)
Cl	2·0	Kuroda and Sandell (1953)
H(H_2O)	1·2	Kuroda and Sandell (1953)

The escaping tendency of germanium places the element among the less volatile ones, copper and zinc. The abundance of chloride in magmatic fluids and the volatility of germanium tetrachloride may suggest a possible relationship between the chlorine and the germanium contents of thermal waters of magmatic origin. On the other hand, the absence or presence of a fraction of a part per million of germanium in thermal waters may be due to the lithophilic, siderophilic, and chalcophilic nature of the element. During the crystallization of magma, germanium may enter the crystal lattice of the silicates and oxides by isomorphous substitution. Dilution of magmatic water by underground water may also bring about the precipitation of germanium. Chlorine, on the other hand, has little tendency for isomorphous substitution and escapes to the surface.

Acknowledgements—The author is indebted to Dr. E. B. Sandell, who provided nearly all of the material analysed and who made invaluable comments through correspondence. Appreciation is expressed to Dr. Gustaf Arrhenius, Dr. Harmon Craig, and Mr Robert Rex for providing some of the samples, and for their help during the investigation; and to Dr. Earl Ingerson, Dr. Michael Fleischer, and Dr. Clifford Barnes who read and criticized the manuscript. The author is particularly grateful to Dr. Norris W. Rakestraw for his kind supervision and co-operation while this work was conducted at the Scripps Institution of Oceanography.

References

Ahrens H. L. (1952) The use of ionization potentials, Part I. Ionic radii of the elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2,** 155–169.

Brannock W. W., Fix P. F., Gianella V. P. and White D. E. (1948) Preliminary geochemical results at Steamboat Springs, Nevada. *Trans. Amer. Geophys. Un.* **29,** 211–226.

Breger I. A. and Schopf J. M. (1955) Germanium and uranium in coalified wood from upper Devonian black shale. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 287–294.

Clarke F. W. (1924) The data of geochemistry. (Fifth Edition) *U.S. Geol. Survey Bulletin* **770.**

Daly R. A. (1933) *Igneous rocks and the depths of the earth.* McGraw-Hill, New York.

Goldschmidt V. M. (1926) Uber das kristallochemische und geochemische Verhalten des Germaniums. *Naturwissenschaften* **14,** 295.

Goldschmidt V. M. (1933) Grundlagen der quantitativen Geochemie. *Fortschr. Min.* **17,** 112–156.

Goldschmidt V. M. (1937) The laws of the geochemical distribution of the elements. *J. Chem. Soc.* **1,** 655–675.

Goldschmidt V. M. (1954) *Geochemistry.* Clarendon Press, Oxford.

Goldschmidt V. M., Hauptmann H., and Peters C. (1933) Ueber die Berucksichtigung "seltener" Elemente bei Gesteinsanalysen. *Naturwissenschaften* **21,** 362–365.

Goldschmidt V. M. and Peters C. (1933) Zur Geochemie des Germaniums. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **111, 28,** iv; **31,** 141.

Harris P. G. (1954) Distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 185–195.

Hybbinette A. G. and Sandell E. B. (1942) Determination of germanium in silicate rocks. *Industr. Engng. Chem. (Anal.)* **14,** 715.

Kuenen Ph. H. (1941) Geochemical calculations concerning the total mass of sediments in the earth. *Amer. J. Sci.* **239,** 161–190.

Kuenen Ph. H. (1946) Rate and mass of deep-sea sedimentation. *Amer. J. Sci.* **244,** 563 572.

Kuenen Ph. H. (1950) *Marine geology.* John Wiley, New York.

Kuroda P. K. and Sandell E. B. (1953) Chlorine in igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **64,** 879–986.

Kuroda P. K. and Sandell E. B. (1954) Geochemistry of molybdenum. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **6,** 35–63.

Nockolds S. R. (1954) Average chemical compositions of some igneous rocks. *Bull. Geol. Soc.* **65,** 1007–1032.

Noddack I. and Noddack W. (1930) Die Haufigkeit der chemischen Elemente. *Naturwissenschaften* **18,** 757–764.

Noddack I. and Noddack W. (1931) Die Geochemie des Rheniums. *Z. Phys. Chem.* **A154,** 207–244.

Noddack I. and Noddack W. (1934) Die geochemischen Verteilungs-Koefficienten der Elemente. *Svensk. Kem. Tidskr.* **64,** 173–201.

Noddack I. and Noddack W. (1939) Die Haufigkeiten des Schwermetalle in Meerestieren. *Ark. Zool.* **A32,** No. 4, 1–35.

Onishi H. (1956a) Germanium in chondrites. *Kaga ku* **26,** 306; or *Chem. Abstr.* **50,** 15364.

Onishi H. (1956b) Notes on the geochemistry of germanium. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **29,** 686–694.

Onishi H. and Sandell E. B. (1955a) Geochemistry of arsenic. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **7,** 1–33.

Onishi H. and Sandell E. B. (1955b) Notes on the geochemistry of antimony. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 213–221.

Onishi H. and Sandell E. B. (1956) Gallium in chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **9,** 78–82.

Preuss E. (1941) Beitrage zur spektralanalytischem Methodik. II. Bestimmung von Zn. Cd, Hg, In, Ti, Ge, Sn, Pb, Sb, und Bi durch fraktionierte destillation. *Z. Angew. Mineral.* **3,** 8–20.

Prior G. T. and Hey M. H. (1953) *Catalogue of meteorites.* British Museum of Natural History, London.

Rankama K. and Sahama Th. G. (1950) *Geochemistry.* pp. 729–737. University Press, Chicago.

Schneider W., Jr. and Sandell E. B. (1954) Photometric determination of traces of germanium after carbon tetrachloride extraction. *Mikrochimica Acta* **2,** 263–268.

Urey H. C. and Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **4,** 36–82.

White D. E. and Brannock W. W. (1950) The sources of heat and water supply of thermal springs, with particular reference to Steamboat Springs, Nevada. *Trans. Amer. Geophys. Un.* **31,** 566–574.

Wickman F. E. (1954) The total amount of sediments and the composition of the average igneous rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **5,** 97–110.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 20 to 27. Pergamon Press Ltd., London

Reduction of quinquevalent vanadium solutions by wood and lignite*

Alfred M. Pommer
U.S. Geological Survey, Washington 25, D.C.

(*Received* 29 *March* 1957)

Abstract—To determine whether reduced vanadium ores could have been deposited by reduction from supergene quinquevalent vanadium solutions, the reducing capacity of fresh wood, wood degraded by long burial, and lignite was determined experimentally at temperatures of 120° and 150° in closed containers. A precipitate obtained by reduction of quinquevalent vanadium solutions with wood gave an X-ray pattern identical with a recently discovered low-valent vanadium mineral. The evidence indicated that deposition of reduced vanadium minerals by this mechanism is possible.

Introduction

The uranium-vanadium ores of the Colorado Plateau contain vanadium (III), vanadium (IV), and vanadium (V) compounds. These compounds in nature may be exposed to free oxygen, an oxidizing agent: it is therefore not unlikely that the vanadium (IV) and vanadium (V) compounds were derived from vanadium (III) compounds by air oxidation. It has been shown that paramontroseite (VO_2) can only be formed through solid-state alteration of montroseite VO(OH) at low temperatures (Evans and Mrose, 1955) in accordance with the equation

$$2VO(OH) + 1/2\ O_2 = 2VO_2 + H_2O.$$

This indicates that the minerals must have contained tervalent vanadium when they originally were deposited. It is generally agreed that most of the uranium and vanadium in the Colorado Plateau region was introduced by solutions percolating through the more permeable sedimentary rocks of the ore-bearing formations (Craig *et al.*, 1955). The association of vanadium-uranium ores with organic matter is very striking. Most of the deposits are associated with easily visible organic matter, especially coalified wood (Wright, 1950). Hess (1914) reported a typical occurrence: ". . . a length of more than 20 feet of a forked petrified tree was mined for ore, and in the tree the uranium was richest around the outer edge—the part which evidently was most decayed." The association of coalified wood, a reducing agent, with ore minerals carrying vanadium and uranium in reduced state raised the question as to whether the reduced (primary) vanadium minerals could have been deposited by reduction of an oxidized vanadium-bearing solution, and whether degraded wood might have been a suitable reducing agent for this reaction.

To determine whether wood or lignite is a likely depositing agent for primary vanadium ores it is necessary to know how much material is required to precipitate a given amount of ore by reduction. This information is required to determine whether enough woody material could have been present in a given environment to account for the quantity of reduced ore minerals. There is no general way to calculate the reducing capacity of a carbon compound: for example, charcoal has no reducing capacity in aqueous systems, methane acts as reductant only under

* Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey. Abstracted from a part of a Ph. D. dissertation submitted to Georgetown University, 1956.

rather extreme conditions, cellulose may react or stay inert, depending on specific conditions, and glucose is a good reducing agent under most conditions.

Material of woody origin may act as reductant under natural conditions in different states: it may be fresh, somewhat degraded, or, perhaps, coalified. For this reason it is necessary to consider both fresh and coalified wood. In this study wood, lignite, and a series of degraded woods of known composition were utilized to determine whether the state of degradation or metamorphism of the material affects the reducing capacity. The reducing capacities of wood and lignite were calculated and then determined experimentally. It was also desirable to see whether a reduced vanadium mineral could be synthesized from a quinquevalent vanadium solution by reduction with wood.

Reducing Capacity of Wood and Lignite

Some aspects of wood chemistry. Wood usually contains moisture ranging up to 10 per cent and a fraction of a per cent ash. The dry matter contains 40–50 per cent cellulose, 10–30 per cent hemi-cellulose, and 20–30 per cent lignin. Cellulose and hemicellulose are polymers of glucose or its isomers. Polymers of other sugars such as xylose (a pentose) are present but these do not affect the calculated results significantly and can be treated as glucose.

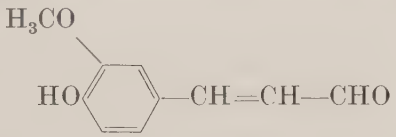
In the presence of a strong oxidizing agent glucose is decomposed according to the following reaction:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O.$$

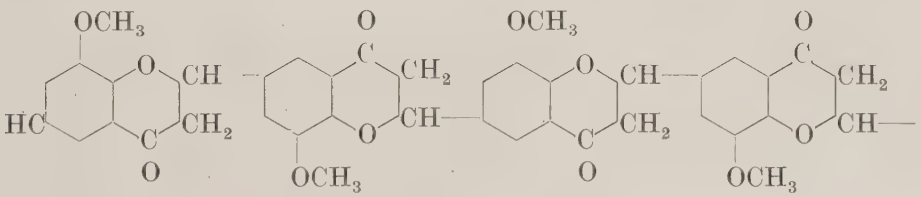
One mole (180 g) of glucose then requires 24 equivalents of oxidant to oxidize it completely; it has an equivalent weight of 7·5.

The cellulose monomer is $C_6H_{10}O_5$ with a molecular weight of 162. For complete oxidation: $C_6H_{10}O_5 + 6O_2 = 6CO_2 + 5H_2O$. Thus, cellulose or its monomer, requires 24 equivalents and its equivalent weight is 6·75. In other words, 100 g of cellulose has a theoretical reducing capacity of 14·8 equivalents, or 14,800 milli-equivalents.

The calculation of the reducing capacity of lignin is more difficult. Klason (1920) postulated lignin to be a polymer of coniferyl alcohol or coniferyl aldehyde.



Complete oxidation of the coniferyl aldehyde monomer $C_{10}H_{10}O_3 + 11O_2 = 10CO_2 + 5H_2O$ gives an equivalent weight of 4·05 and a reducing capacity of 24,700 milli-equivalents per 100 g, more than twice that of cellulose. If the formula for lignin



proposed by Russell (1948) is used, the summary equation is: $C_{10}H_8O_3 + 21/2\ O_2 = 10\ CO_2 + 4\ H_2O$. The equivalent weight is 4·18 and the reducing capacity 24,000 meq/100 g. These two examples illustrate that different proposed lignin structures do not differ greatly in reducing capacity. There is no assurance, however, that cellulose or lignin is completely oxidized; for this reason the above are maximum values.

Determination of reducing capacities. When wood is placed in an acidified solution of ammonium vanadate at room temperature and pressure a green color is observed after a few days, indicating partial reduction of quinquevalent to quadrivalent vanadium. To simulate conditions in nature on the Colorado Plateau, experiments were run at 150°C, the estimated temperature at the time of ore formation representing a consensus of estimates of the maximum temperature of formation of the ores (A. D. Weeks, personal communication). This temperature was slightly higher than the temperatures found by Coleman (1957), as a maximum rather than a typical temperature was desired.

Determinations of reducing capacity were carried out according to the following procedure: a 10 mg sample of material being studied was sealed, together with 10 ml 0·1 N $(VO_2)_2SO_4$ solution prepared by adjusting a $NaVO_3$ solution with H_2SO_4 to a pH of 0·7 in a Pyrex tube, and heated at 150° at an estimated pressure of 70 lb/in² (ignoring the boiling point elevation of the solution by the added electrolytes) for 3 days. At the end of the run reduced vanadium was titrated potentiometrically. The Eh at the equivalence point always had a value similar to the E° of the V(IV)/V(V) couple, and there were no other breaks in the curve, indicating that only V(IV) had been titrated. The absence of breaks in the pH curve during the titration indicated that none of the Eh breaks were "masked" by simultaneous change in the pH. It is, however, conceivable that a simultaneous change in pH and activity ratio may take place at constant Eh. Residual sample, if any, was recovered, washed, dried, and weighed. Results are shown in Table 1. From the data two sets of reducing capacity values were obtained. The first set is the milliequivalents of vanadium reduced per 100 g of original sample of wood or lignite, the second set is the milliequivalents of vanadium reduced per 100 g of wood or lignite decomposed (wood decomposed = original sample minus solid residue).

Since the experimental results were 58 per cent of the calculated results, an attempt was made to obtain reducing capacities closer to the experimental value by extending the time of the run to 12 days. This attempt was not successful. Although it was possible to increase the reducing capacity of glucose under parallel conditions from 8900 meq/100 g to an apparent 10,000 meq/100 g by increasing the heating time from 3–12 days, the reducing capacities of wood and lignite samples were of the same order of magnitude in the 12–13 day run as in the 3 day runs, with some of the long runs giving slightly lower reducing capacities. There are two possible explanations for this phenomenon, both of which probably contributed to the results: vanadate solution on heating in blank runs formed a brown precipitate which yielded an X-ray pattern of $V_2O_5 \cdot H_2O$. Consideration of two competing reactions, one the precipitation of the vanadium pentoxide that removes it from the reaction: $(VO_2)_2SO_4 + H_2O = V_2O_5 + H_2SO_4$, and the other

Table 1. Reducing capacity of wood and lignite (in milliequivalents per 100 g)

	Wood[a]	Lignite[b]
Calculated reducing capacity	15,800	14,600
Experimental reducing capacity[c]	10,300	5,600
	5,100	6,800
	9,700	8,200
Average experimental reducing capacity	8,400	6,900
Experimental reducing capacity corrected for insoluble constituents[d]	11,300	8,600
	7,100	8,400
Average corrected reducing capacity	9,200	8,500
Average corrected reducing capacity expressed as percentage of calculated reducing capacity	58%	58%

[a] Fresh spruce (*Picea excelsa Lk.*) containing 58 per cent cellulose and 29 per cent lignin (Varossieau and Breger, 1951).
[b] Lignite from the Beulah-Zap Bed, Dakota Star mine, Miner County, N. Dak., containing 41·2 per cent moisture and ash, R. T. Moore, analyst.
[c] All values were corrected for a blank (0·15 ml).
[d] The undecomposed residue was isolated, washed, dried, and weighed, and the reducing capacity of the decomposed portion calculated. This was done on duplicate samples only.

the reduction of the VO_2^+ ion by the slowly decomposing polymers of the woody material, shows that a point is reached where the concentration of quinquevalent vanadium ions in the solution is so low that reduction becomes very slow and effectively ceases. The other effect is the formation of high-carbon polycyclic compounds by partial degradation of the wood, which becomes carbonized during oxidation and results in reaction products becoming increasingly more resistant to attack. In the case of glucose this phenomenon does not take place.

The calculated reducing capacities used in Table 1 were obtained as follows: the theoretical reducing capacity of a fresh spruce of the given composition is computed, assuming complete oxidation to CO_2 and H_2O and using the coniferyl aldehyde formula for lignin. A 100 g sample of wood contains 58 g of cellulose with a reducing capacity of (0·58 × 14,800) 8,600 milliequivalents; it also contains 29 g lignin with a reducing capacity of (0·29 × 24,700) 7,200 milliequivalents, giving a total reducing capacity of 15,800 milliequivalents. The experimental value at pH 0·7 is 58 per cent of the theoretical maximum value.

The reducing capacity of the lignite was unexpectedly found to be substantially that of wood. The chemistry of lignite is little known, but Breger (1951) has presented evidence based on infrared spectra that the skeletal structures of humic acid and lignin are related and similar. Assuming that the reducing capacities of lignin and humic acid are the same and that lignite consists of moisture, ash, and

humic acid only, assumptions that may not be completely correct, we find the same carbon content for lignite as for lignin. The carbon content of coniferyl aldehyde and Russell lignin is 66 per cent and their carbon-hydrogen ratio is 100 : 7·4; both of these values are not markedly different from typical lignite values (70 per cent C and 100 : 7·1 C–H ratio) and the assumption may not be far off. Since the lignite used had a moisture plus ash content of 41·2 per cent, it is now assumed to contain 58·8 per cent humic acid (reducing capacity 24,800 meq/100 g) and its reducing capacity assuming total oxidation is (0·588 × 24,800) 14,600 meq/100 g. The experimental value of 8,500 meq/100 g then indicates either incomplete oxidation or the transition of some of the humic acid to unreactive carbon compounds (not too unlikely in a lignite).

The Reducing Capacity of Degraded Woods

If all constituents of wood or lignite that do not substantially contribute to its reducing capacity are excluded from consideration, it can be seen from table 1 that the formation of lignite from wood can be described as the removal of cellulose from a cellulose-lignin mixture, followed by a change of lignin to "humic compounds". The diagenesis of lignin probably does not affect its reducing capacity to any significant degree, but the removal of cellulose from wood can be expected to be important. For this reason it seemed desirable to study what effect was exercised by the degree of degradation of a wood upon its reducing capacity. Specimens of wood in various states of degradation fortunately were available.

Breger, *U. S. Geological Survey*, kindly furnished specimens of Norway spruce (*Picea excelsa Lk.*) suitable for this investigation. These were taken from a pile that had been buried anaerobically for 450 years and had undergone hydrolytic degeneration. The surface of the wood had become decomposed, while the interior retained the composition of fresh wood. A botanical description of this wood (sample SP-1) had been published (Varossieau, 1949) and the results of extensive chemical studies on this and similar ancient buried wood have been reported (Varossieau and Breger, 1951). In addition, Breger furnished a sample of spruce lignin prepared by him by the periodate method (Breger, 1950, pp. 40–42.). The degraded wood was sliced into thin sections starting with the surface of the wood. Five 2 mm sections and three 4 mm sections were taken. Analytical results and calculated reducing capacities are presented in Table 2, which also includes data on the fresh spruce and lignite samples discussed previously.

All experimental determinations were made by the methods described previously, with the following modifications: an autoclave was substituted for the sealed glass tubes, and operated at a temperature of 115–125°C for three days at a pressure of 10–20 lbs/in^2 above atmospheric pressure. This was done for two reasons:

(a) By making measurements at two different temperatures, one an estimate of the maximum possible temperature, and the other, a conservative estimate, it was possible to show that the effect of temperature over the range was negligible.

(b) It was possible to make as many as 48 simultaneous runs in the autoclave, whereas only three sealed tubes could be heated simultaneously with existing facilities.

Table 2. Reducing capacity of woody material calculated from analytical data

Sample	Moisture	Ash	Lignin (in per cent)	Cellulose	Total	Reducing capacity in milliequivalents per 100 g		
						Lignin	Cellulose	Total
SP-1 (0–2)	11·2[a]	1·2[b]	61·0[c]	27·2[b]	100·0	15100	4000	19100
SP-1 (2–4)	7·9[a]	1·3[b]	56·0[c]	40·2[b]	105·4	13900	6000	19900
SP-1 (4–6)	5·3[a]	0·9[b]	53·0[c]	42·1[b]	101·3	13200	6200	19400
SP-1 (6–8)	5·9[a]	1·0[b]	53·0[c]	38·9[b]	98·8	13200	5700	18900
SP-1 (8–10)	6·4[a]	0·4[b]	48·5[c]	49·6[b]	104·9	12000	7300	19300
SP-1 (10–14)	6·0[a]	0·3[b]	41·5[c]	49·0[b]	96·0	10300	7300	17600
SP-1 (14–18)	6·3[a]	0·3[b]	35·0[c]	51·2[b]	92·8	8700	7600	16300
SP-1 (18–22)	7·3[a]	0·3[b]	35·0[c]	48·0[b]	90·0	8700	7100	15800
Fresh spruce	9·6[a]	0·3[b]	29·0[c]	58·0[c]	96·9	6700	8000	14700
Lignite	35·6[d]	5·6[d]	58·8[e,f]		100·0	14600		14600
Lignin	8·6[a]		86·4	5·0[e]	100·0	21400	740	22200

[a] J. C. Chandler, analyst.
[b] G. B. Magin, jr., analyst.
[c] Varossieau and Breger (1951).
[d] R. T. Moore, analyst.
[e] Calculated by difference.
[f] "Humic material" considered as having the same reducing capacity as lignin.

Results of the determination of reducing capacities ($\overline{RC}$) and the reducing capacities of the soluble fractions ($\overline{RC}^1$) are shown in Table 3. The method described in footnotes *c* and *d* of Table 1 was used, except for the correction for reagent blank which was 0·2 ml in autoclave runs. All determinations were made

Table 3. Efficiency of reduction: Experimentally determined average reducing capacity of woody material ($\overline{RC}$) and the soluble fraction of woody material ($\overline{RC}'$) expressed as percentage of calculated reducing capacity

Sample	$\overline{RC} \pm$ S.D. (milliequivalents per 100 g)		$\overline{RC}' \pm$ S.D. (milliequivalents per 100 g)		RC_{theor} (milliequivalents per 100 g)	$\%\frac{\overline{RC}}{RC_{theor}}$	$\%\frac{\overline{RC}'}{RC_{theor}}$
SP-1 (0–2)	9400	1400	10100	1500	19100	49·2	54·0
SP-1 (2–4)	9900	1400	11100	3000	19900	49·8	55·8
SP-1 (4–6)	8200	2400	9500	3900	19400	42·2	49·0
SP-1 (6–8)	8000	2700	10000	2100	18900	42·3	53·0
SP-1 (8–10)	9000	2700	12600	4700	19300	46·6	65·3
SP-1 (10–14)	10600	2900	11600	3300	17600	60·2	65·8
SP-1 (14–18)	9000	3500	9800	4800	16300	55·0	60·0
SP-1 (18–22)	8300	2500	8800	3100	15800	52·5	55·7
Fresh spruce	9300	2300	10800	3400	14700	63·2	73·5
Lignite	8100	760	12600	1900	14600	55·5	86·3
Lignin	11100	2000	13600	1600	22200	50·0	61·2

in quadruplicate and the average $\overline{RC}$ and $\overline{RC^1}$ was computed. Standard deviations (S.D.) are also shown. They indicate that the determination of the insoluble residue necessary for computation of $\overline{RC^1}$ involves an additional source of errors, as the S.D. values of $\overline{RC}$ are generally lower than those of $\overline{RC^1}$. Considering that 10 mg samples of wood were used and the method of preparation (slicing into parallel 2 mm sections) imposed rigid geometrical limitations making it impossible to allow for tree rings or anything except gross imperfections, it is surprising that the standard deviations were not higher.

Calculated and experimentally determined reducing capacities are compared in Table 3, and again it seems that woody material shows a reducing capacity of about 60 per cent of the calculated value after three days exposure to quinquevalent vanadium solutions; under natural conditions, where exposure may persist much longer, it is likely that more complete reduction will take place. The degree of degradation of the wood does not seem to be too significant, except in the case of wood totally metamorphosed to lignite. It seems likely that the polymers in the lignite have been rendered more susceptible to attack by the changes they underwent during the genesis of the lignite.

The Synthesis of a Reduced Vanadium Mineral by Reduction with Wood

As it had been demonstrated that the reducing capacity of woody material was sufficiently high to warrant its consideration, it became necessary to show that the reduction of a quinquevalent vanadium solution by woody material actually could result in the formation of a reduced vanadium mineral. This was very important for an additional reason: an examination of the literature failed to disclose any successful attempt to produce any reduced vanadium mineral synthetically.

After a number of unsuccessful trials a reduced vanadium mineral was produced by the following method:

An 0·1 M ammonium metavanadate solution was adjusted to a pH of 2·04 with sulfuric acid, 100 mg Norway spruce shavings were added to 10 ml of this solution and the suspension was heated in a closed silver-lined bomb for 10 days at a temperature of 150°C. A black fine-grained precipitate was removed which upon X-ray examination showed the same pattern as a reduced vanadium mineral found in nature (G. Ashby, personal communication). This mineral as yet unnamed, had been found near Carlisle, Wyoming, and in McKinley County, New Mexico (M. E. Mrose and A. D. Weeks, personal communication). Its crystal structure and chemical composition were subsequently determined by H. T. Evans, Jr., and M. E. Mrose (personal communication). It was found to be a hydrated tervalent-quadrivalent mixed vanadium oxide. This demonstrated that it was possible to produce a vanadium mineral containing vanadium in a lower state of valence by reduction of a quinquevalent vanadium solution with wood.

Conclusions

The reducing capacity of woody material as experimentally determined with quinquevalent vanadium solutions at elevated temperatures and pressures is about 60 per cent of the calculated maximum value, and is high enough to make

plausible the assumption that the reduced vanadium minerals of the Colorado Plateau may have been deposited from vanadium-bearing solutions by reduction with coalified wood. The synthesis of a mineral containing tervalent and quadrivalent vanadium from a quinquevalent solution by reduction with wood in a sealed tube at 150°C demonstrated that reduced vanadium minerals actually could be produced by such a process.

Acknowledgements—Thanks are due to R. M. Garrels and C. R. Naeser for guidance in connection with geological and chemical problems, I. A. Breger for furnishing analysed samples and aid in the preparation of the manuscript, G. J. Jansen for assistance in connection with high-pressure experiments, and J. C. Chandler for help with laboratory work. This work was completed as part of a programme conducted by the U.S. Geological Survey on behalf of the Division of Research of the U.S. Atomic Energy Commission.

References

Breger I. A. (1950) *The role of lignin in coal genesis* 160 pp. Ph.D. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology.

Breger I. A. (1951) Chemical and structural relationship of lignin to humic substances. *Fuel* **30,** 204–208.

Coleman R. G. (1957) Mineralogical evidence of the temperature of formation of the Colorado Plateau uranium deposits. *Econ. Geol.* **52,** 1–4.

Craig L. C. *et al.* (1955) Stratigraphy of the Morrison and related formations, Colorado Plateau region: a preliminary report. *U.S. Geological Survey Bull.* 1009-E, pp. 125–168.

Evans H. T., Jr. and Mrose M. E. (1955) A crystal chemical study of montroseite and paramontroseite. *Amer. Mineral.* **40,** 861–875.

Hess F. L. (1914) A hypothesis for the origin of the carnotites of Colorado and Utah. *Econ. Geol.* **9,** 675–688.

Klason P. (1920) Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholz-Lignins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **B53,** 1864–1873; Uber Lignin und Lignin Reaktionen. *Ibid.* **B53,** 706–711.

Russell A. (1948) Interpretation of lignin I. The synthesis of gymnosperm lignin: *J. Amer. Chem. Soc.* **70,** 1060–1064.

Varossieau W. W. (1949) Ancient buried and decayed wood seen from a geological point of view In W. B. Beekman *Hout in alle tijden* Part 1, Chap. 5; pp. 331–387.

Varossieau W. W. and Breger I. A. (1951) Chemical studies on ancient buried wood and the origin of humus. *Extrait du Compte Rendu, 3ième Congres de Strat. et de Géol. du Carbonifère, Heerlen* 1951, pp. 637–646.

Wright R. J. (1950) Ore controls in sandstone uranium deposits of the Colorado Plateau: *Econ. Geol.* **50,** 135–155.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 28 to 41. Pergamon Press Ltd., London

The geochemistry of cobalt

R. S. Young
International Nickel Company of Canada, Ltd., Copper Cliff, Ont.

(*Received* 11 *March* 1957)

Abstract—Cobalt occurs in rocks to the extent of about 0·2 to 250 p.p.m., and is higher in the earlier crystallizing fractions of igneous rocks. A wide variation in cobalt content is found in minerals, from less than 10 p.p.m. in many sulphides to over 8 per cent in rich ores of the Belgian Congo. Arable and pasture soils may contain 0·1 to 430 p.p.m. cobalt. The few data on the occurrence of this element in waters indicate a range from 0·0001 to 13·8 p.p.m. Meteorites may contain 0·005–1·6 per cent cobalt.

From the viewpoint of abundance, cobalt is rightly classed with the minor elements, but its essential role in ruminant nutrition and vitamin B_{12} has lately directed the attention of workers in many fields towards its distribution in nature. Results of studies on the occurrence of cobalt in rocks, minerals, and soils have appeared in scattered publications devoted to the mineral, physical, and biological sciences, and accordingly a summary and review of these may be appreciated by geochemists.

Rocks

The extensive calculations of Clarke (1916) and his associates indicated that the igneous rocks of the earth's surface contained about 0·001 per cent cobalt and 0·020 per cent nickel. In recent years, others have given slightly different quantities and ratios in the earth's crust, Lundegardh (1949) quoting cobalt 0·004 per cent and nickel 0·01 per cent, with Mason (1952) citing cobalt 0·002 per cent and nickel 0·008 per cent.

In oxides and silicates, where the bonding is principally by electrostatic attraction between oppositely charged ions, a reasonably accurate prediction of isomorphous substitutions can be made by consideration of ionic radii. Substitution is usually possible if the ionic radii of the elements are within 15 per cent of one another. The ionic radius of Co^{++}, 0·72 Å, is close to that of Cu^{++} 0·72, Fe^{++} 0·74, Fe^{+++} 0·64, Mn^{++} 0·80, Mg^{++} 0·65, Ni^{++} 0·69, and Zn^{++} 0·74. In sulphides, bonding is chiefly the covalent type wherein the atoms are held by mutual sharing of electrons. The covalent or atomic radius of Co 1·32 Å, is not far from Cu 1·35, Fe 1·23, Mn 1·29, Ni 1·39 and Zn 1·31, but it is not possible to predict with accuracy isomorphous substitution in sulphides on the basis of covalent radii.

There are several principal geologic processes which give concentrations of cobalt:

(a) *Magmatic differentiation*, which produces basic or ultrabasic rocks, appears to concentrate cobalt along with nickel, chromium, and other elements.

Certain types of basic rocks, particularly norite, are associated with concentrations of iron, nickel, and copper sulphides. Hydrothermal activity as well as magmatic segregation is probably important in the origin of such deposits.

The average concentration of cobalt in Sudbury norite has been reported

as 30 p.p.m., and Stonehouse (1954) concluded that the cobalt content of the rock did not vary with relation to the mineralized zone.

Nickel (1954) observed variations in the iron and cobalt content of biotite which could be correlated with the development of pyrite in the schist. This indicated that the metallic elements in the pyrite have likely been derived from the wallrock biotite. The distribution of cobalt, nickel, and manganese in co-existing biotite and pyrite is a measure of their relative sulphophile character, cobalt being the most sulphophile. The ratios, per cent metal in pyrite : per cent metal in biotite, were Co 25 to >600, Ni 0·89 to 2·75, and Mn 0·005 to 0·023.

Some contact metamorphic deposits associated with basic igneous rocks contain cobaltiferous pyrite and chalcopyrite in large masses of magnetite.

Goldschmidt (1937) and others have postulated that the greater part of the earth's cobalt is concentrated in the iron core and that only small quantities are left in the silicate rocks. Usually, the cobalt content of rocks crystallizing first from a molten magma is higher than that of rocks solidifying last. Wager and Mitchell (1943) found a gabbro picrite, the first rock to crystallize in a series, to contain 100 p.p.m. cobalt, while a granophyre had only 4 p.p.m. The same workers (1953) observed that in passing from basalt to oligoclase andesite in Hawaii, cobalt dropped from 30 to 5 p.p.m. Lundegardh (1945) reported that in an intrusive complex, peridotite, which was the first rock to crystallize, had 200 p.p.m. cobalt, while microcline granite, last to solidify, contained only 0·5 p.p.m. Verification of the concentration of cobalt in early-crystallizing fractions has been reported by Nockolds and Mitchell (1948) and Wager and Mitchell (1951).

Vogt (1926) pointed out that cobalt enters predominantly into the ferromagnesian silicates such as olivine, pyroxene, and amphiboles on crystallization of the original magma. From this, the gabbroic and peridotitic rocks are enriched in cobalt. Very little is left for granitic rocks, perhaps less than 0·00005 per cent cobalt. Gold-quartz veins, representing the ultimate residual product of the high-silica magmas, carry only a trace of cobalt. The element is almost entirely absent in tin deposits and in contact iron deposits.

Sandell and Goldich (1943), in a study of American igneous rocks, established that cobalt was low in granites, varying from 0·5 to 5 p.p.m., compared with 26–45 p.p.m. in the diabases. They found that cobalt varies linearly with magnesia and the ratio Co/MgO is approximately 0·00066. This value may be used to predict the cobalt content of common igneous rocks with a fair degree of accuracy. From this relation the average percentage of cobalt in the igneous rocks of the crust of the earth may be given as 0·0023 per cent. Using their correlation, Sandell and Goldich compared the calculated cobalt contents of igneous rocks with those given earlier by Goldschmidt (1937).

Nockolds and Mitchell (1948), however, in a study of some Caledonian plutonic rocks, found the cobalt : magnesia ratio to be highly variable and without a definite trend. They reported the presence of cobalt in minerals of a diorite as follows, in p.p.m.: plagioclase 15, hypersthene 100, augite 70, and biotite 50. Wager and Mitchell (1951) observed the occurrence of cobalt in minerals from an olivine-free gabbro, in p.p.m.: pyroxene 60, magnetite 80, and ilmenite 100.

	Percentage (after Goldschmidt)		Calculated percentage (Sandell and Goldich)
	MgO	Co	Co
Peridotite	40	0·024	0·026
Gabbro	8	0·008	0·005
Diorite	3	0·003	0·002
Granite	1	0·0008	0·0007
Nepheline syenite	1	0·0008	0·0007

Various investigators have found a low level of this metal in limestones, varying from 0·2 to 12·5 p.p.m. Traces of cobalt have been detected in many ores of iron, nickel, copper, silver, bismuth, antimony, manganese, and zinc.

Higazy (1953) reported that cobalt, if present, in the perthite pegmatites of the Black Hills, South Dakota, was below 2 p.p.m.

DeVore (1955) suggested that most trace elements, or at least significant quantities, do not occupy regular lattice sites but occur on growth surfaces, imperfections, dislocations, and various interfaces within the crystal. Adsorption is thus believed responsible for the fixation of the trace elements during crystal growth. He reported CoO, in p.p.m., for hornblende 10–220, biotite 15–130, garnets 5–55, and chlorites 10–250.

(b) *Hydrothermal activity* has probably formed the largest number of cobalt deposits. Some of these contain enough cobalt, usually associated with one or more other metals, to be mineable as originally formed; others have been concentrated by weathering to make them sufficiently rich, while still others yield cobalt as a by-product from the extraction of other metals. Some of the deposits are fissure fillings, while others are replacements of the country rock. Common gangue minerals are quartz, carbonate, or mica.

The simplest type of hydrothermal deposit is a vein containing cobaltite alone. Of more frequent occurrence are deposits containing cobalt with copper or silver.

Small quantities of cobalt are found in many of the vast copper orebodies of the Belgian Congo and Northern Rhodesia. The ore deposits of Katanga province in the Belgian Congo, which have given this territory first place in world cobalt production for thirty years, are in sedimentary rocks essentially dolomitic in character. Cobalt occurs in several forms: as small enrichments of 2–8 per cent cobalt in the oxidized zone, as 0·2–0·3 per cent cobalt oxides in malachite ores, and 0·1–0·2 per cent cobalt as carrollite in the underlying deposits of copper sulphide in Western Katanga. Sullivan (1954) discusses the Cu-Co-U association of the Rhodesia-Katanga belt, and points out that the bedded ores are not closely associated either with granite or with basic igneous rocks, and the sediments themselves, although they have been thrust and folded, have undergone little metamorphism.

A little cobalt occurs in a number of large deposits, formed mostly by replacement of schistose rocks, in which the principal mineral is pyrite or pyrrhotite. Another type of hydrothermal deposit can be called a silver-cobalt-nickel ore, which may or may not carry pitchblende.

(c) *Chemical weathering* is responsible for important concentrations of cobalt. Although the ultrabasic rocks such as serpentine, pyroxenite, and dunite, do not contain cobalt in commercial quantities, the soil formed from them has concentrations of iron, manganese, nickel, and cobalt after extensive weathering and leaching of the rocks, especially under the tropical conditions which cause lateritization (Vhay, 1952). Manganese and cobalt accumulate fairly close to the surface, whereas nickel silicate works down to a lower level. Cobalt in amounts between 0·04 and 1 per cent accompanies this nickel silicate.

Cobalt is found in concentrations of manganese oxide in chert or quartz portions of originally calcareous rock. These manganese oxide concentrations were formed during long periods of weathering and leaching of sedimentary carbonate rocks which contained small amounts of manganese and cobalt when deposited. Moving ground water may have helped to concentrate these metals.

The small percentages of oxidized cobalt present in the vast nickel-containing laterite deposits of Celebes, Cuba, New Caledonia, and other countries, which have been virtually untouched, make these ores the largest reserve of cobalt. In these regions, cobalt is usually richest in the upper layers where nickel is leanest. At Nicaro, for instance, a typical limonite might have 1·31 per cent Ni and 0·07 per cent Co, while the underlying serpentine may show 1·61 per cent Ni and 0·03 per cent Co. Other ores, such as hematites, may have 0·80 per cent Ni and 0·12 per cent Co. DeVletter (1955) has shown that cobalt values in the iron ore of Nicaro usually increase with depth, reaching a peak near the transition zone into serpentine ore. He suggests that some cobalt goes into solution in higher parts of the iron ore profile to be redeposited in the lower part where more magnesium is present. This concentration occurs on a higher level than that of nickel because the solubility of cobalt under existing conditions is much less than that of nickel, and cobalt is redeposited earlier.

Pierce (1944) has noted the occurrence of 0·5 to 5 per cent cobalt in lithiophorite, a hydrous lithium-manganese aluminate.

Gordon and Murata (1952) found the average cobalt concentration in Arkansas bauxites to be 0·00014 per cent, with a maximum of 0·002 per cent.

(d) *Concentration of cobalt in organic matter.* Some coal ashes have shown an enrichment ratio of cobalt in coal ash to earth's crust of 2·4, which is of the same order as that of iron 1·94 and nickel 3·6. It has been suggested that if the present coal ash is representative of the original living plant ash, analyses of the former indicate the optimum concentration for maximum plant growth (Headlee and Hunter, 1953)

Minerals

Cobalt minerals may be classed commercially into three major groups: sulphides, arsenides, and oxidized compounds. As a sulphide, cobalt generally occurs with copper as carrollite, $CuCo_2S_4$, the principal source of the metal in Northern Rhodesia and of increasing importance in the Belgian Congo, or as linnaeite, Co_3S_4. in the Mississippi Valley lead-zinc deposits. Cobalt substitutes for nickel in many of the minerals in Sudbury and similar copper-nickel-iron sulphide orebodies.

The principal cobalt arsenides, mined in Canada, United States, French Morocco, and a few other localities, are smaltite and safflorite, $CoAs_2$, skutterudite, $CoAs_3$, and the cobalt sulpho-arsenide, cobaltite, CoAsS.

Oxidized cobalt minerals include asbolite, $CoO{\cdot}2MnO_2{\cdot}4H_2O$, found in New Caledonia and similar lateritic nickel deposits, and heterogenite, $CoO{\cdot}2Co_2O_3{\cdot}6H_2O$, the principal cobalt mineral of the Belgian Congo. Minor oxides are sphaerocobaltite, $CoCO_3$, and erythrite, $3CoO{\cdot}As_2O_5{\cdot}8H_2O$.

Pecora (1944) found that nickel-cobalt-manganese oxide is intimately associated with the nickel silicate deposits of Goiaz, Brazil, and is likewise formed by long weathering of pyroxenite peridotite.

Mason (1949) pointed out that the high potential required to convert divalent cobalt to trivalent in acid solution indicates that the mineral stainierite, a hydrated cobaltic oxide, is deposited from alkaline solution, for which the oxidation potential is much lower. Iron is readily oxidized to the trivalent state in alkaline and mildly acid conditions; cobalt requires a much higher potential even in alkaline solution, and in acid solutions the potential lies high above the oxygen electrode; nickel does not form trivalent compounds but a dioxide is known, the formation of which even in alkaline solutions requires a potential above that of the oxygen electrode. This behaviour is reflected in natural occurrences: the common form of iron in supergene deposits is hydrated ferric oxide, stainierite is found only where conditions have been strongly oxidizing, and the higher form of nickel is not known to occur as a mineral.

The distribution of cobalt is influenced by its solubility in natural waters and its precipitation with changes in pH and other conditions. From the few, and often conflicting, data in the literature on solubility and precipitation it is very difficult to compare cobalt with similar metals such as iron or nickel and to correlate these results with geological processes. Furthermore, chemical data in these fields are based on pure water or single salt solutions, and both solubility and precipitation are often markedly affected by the presence of other ions in solution. We know that the solubility, in gram per litre of distilled water at 20°C, is for $Co(OH)_3$ 0·00318, $Ni(OH)_2$ 0·0127, $Fe(OH)_3$ 0·00015, and $Fe(OH)_2$ 0·006 (Seidell, 1940), but we cannot readily project such values to natural processes of unknown valence states and salt concentrations. The approximate hydrogen ion concentrations at which hydroxides are precipitated have been tabulated (Hillebrand *et al.*, 1953). They are, expressed as pH; Fe^{+++} 2·3, Al 4·2, Zn, Cu, and Fe^{++} 5·5, Pb 6, Ni 6·7, Co 6·8, Mn 8·5, Mg 10·5, and Ca 12·4.

Up to 1948 fifty-nine cobalt minerals were described and listed (Young, 1948). Cobalt mineralization has been discussed by a number of workers in recent years. Anderson (1947) and Douglas (1956) described the Blackbird district of Idaho where cobalt occurs as cobaltite, with pyrite, pyrrhotite, and chalcopyrite. The mineralizing solutions apparently had their source in early Tertiary magma which also provided the accompanying bodies of gabbro and lamprophyre. Mineral associations suggest relatively high temperatures, particularly when cobaltite was deposited. The early stage solutions apparently carried the cobalt directly from its magmatic source, but the cobalt contained in the second-stage solutions was probably obtained by solution of the previously-deposited cobaltite (Anderson,

1947). Bjørlykke and Jarp (1950/51) have indicated that the degree of substitution of cobalt in Norwegian pyrite is probably directly proportional to the temperature of formation of the mineral. Fine *et al.* (1951), and Lutjen (1953) describe the complex lead-copper-cobalt-nickel ores of Fredericktown, Missouri. Hawley (1952) reported that cobalt in pyrites of many Canadian gold mines ranged from 0·02 to 0·1 per cent, with a Co : Ni ratio usually 1 : 2. Kaiser, Herring, and Rabbitt (1954) noted the presence of cobalt in a variety of American rocks, ores, mill and smelter products, ranging in percentages of CoO from 0·4 in coarse manganese concentrate, 0·2 in gold table and jig concentrate and in manganese tailings, 0·1 in concentrates of copper and zinc, down to 0·01 or lower in tungsten tailings and various copper products. Koehler, Hostetler, and Holland (1954), in geochemical prospecting at Cobalt, Ontario, concluded that techniques of cobalt determination in soil were applicable in locating ore-bodies where mineralization extends to the bedrock surface in geologic settings similar to those in the Cobalt district. Robinson and Brooker (1952) reported a mineral from the Goldfields district of Saskatchewan, having the approximate atomic formula $Co_{3·0}Ni_{2·0}Cu_{3·5}Se_{9·5}$. Unksov (1954/55) stated that the synclinal ultrabasic rocks of the Urals are associated with complex cobalt arsenic sulphides. The west European type of Variscian ore deposition has the low temperature hydrothermal mineralization character with copper-nickel veins, and occurs in anticlinal geological units of granitoid type although associated with basic lamprophyres.

Perel'man, Zvorykin, and Gudima (1949) in their book have outlined the occurrence of cobalt in Russia, and report its presence in copper-nickel sulphides, cobalt-containing ores of copper and of iron, nickel-cobalt silicates, and cobalt-manganese deposits. Perrault (1946) described in detail cobalt mineralization in French Morocco and many other countries.

The distribution of cobalt among sulphide minerals is a matter of some economic importance. Cobalt, though a siderophilic element, is also markedly concentrated in sulphides. Fleischer (1955) has ably summarized the data in the literature on the minor element content of a number of important sulphides. Cobalt has been reported in a few samples of galena but may be present in associated pyrite or other minerals. In sphalerite and wurtzite about half of the 429 samples examined contained cobalt, ranging from approximately 10 to 3000 p.p.m. Some of the cobalt reported may be in chalcopyrite or in admixed pyrite or arsenopyrite, but likely a portion of the cobalt is actually present in the sphalerite itself. There does not seem to be a relationship between the contents of cobalt and iron, and there is very little correlation of cobalt content with temperature of formation. In 88 samples of chalcopyrite, one fifth contained cobalt, varying from about 10 to 2000 p.p.m.

Pyrite from sulphide ore deposits usually contains appreciable amounts of cobalt, and the content of the latter and the Co : Ni ratio seem to be characteristic of the individual deposit. Of 1097 samples reported by Fleischer, 87 per cent contained cobalt, ranging from less than 10 p.p.m. to over 2·5 per cent. Pyrite of sedimentary origin usually has an appreciably lower cobalt content, less than 100 p.p.m., than pyrite of hydrothermal origin, which is far more variable and

has a cobalt content ranging from traces to over 1 per cent. Pyrite from high temperature deposits is generally high in cobalt. In metamorphosed sulphide deposits cobalt has been reported to increase with increasing degree of metamorphism, and higher cobalt contents have been observed in samples from slate or sericite than in samples from quartz. Other workers, however, have concluded that the effect of type of wall rock was slight. The pyrite group apparently forms an isostructural series with pyrite FeS_2, vaesite NiS_2, and cattierite CoS_2 as end members, while bravoite (Co, Ni, Fe)S_2 is intermediate (Kerr, 1945).

In 252 pyrrhotite samples about two-thirds contained cobalt, ranging from less than 10 to 8500 p.p.m. Part of the cobalt is probably present as intergrown or exsolved pentlandite. Cobalt is present in most of the arsenopyrites analysed, ranging from 10 p.p.m. to 3·3 per cent, with nearly one-fourth containing more than 1 per cent.

Few analyses of co-existing ore minerals are available, but they indicate that in pyrite-pyrrhotite, cobalt tends to concentrate in pyrite and nickel in pyrrhotite, and that the order of decreasing cobalt content is arsenopyrite-pyrite-pyrrhotite-chalcopyrite.

A study of the relation of minor element content of serpentines to their geological origin has shown that minerals from ultrabasic rocks are significantly richer than those from metamorphic limestone and related rocks in cobalt as well as in nickel, chromium, and scandium (Faust et al., 1956).

Several investigators have examined the relation between the cobalt content of sulphide minerals and depth in ore-bodies. Auger (1941) reported that the cobalt content of chalcopyrite increased with depth at Noranda, the cobalt content of pyrite decreased, and that of pyrrhotite increased until it finally equalled the concentration in pyrite. In the gold-quartz veins of Hollinger, cobalt does not show the decrease with depth observed in the massive pyrite ore-bodies of Noranda. Hawley (1952) on the other hand found that in three out of four Canadian mines the only consistent variation in composition of pyrite with depth appears to be a slight increase in cobalt. Fryklund and Harner (1955) could not establish a significant variation in either cobalt or nickel analyses or Co : Ni ratios with respect to position in the ore shoot. They concluded that the cobalt and nickel content of pyrrhotite is not affected by wall rock, temperature, or chemical composition of major constituents of veins. Caution was advised in the determination of relative temperature conditions in ore shoots by means of studies of minor elements, chiefly because it seems unlikely that equilibrium concentrations were present.

A very complete survey of the cobalt resources of the world was issued in 1952 by the U. S. Bureau of Mines with the co-operation of the Geological Survey, for the Materials Office of the National Security Resources Board (Vhay, 1952). In this survey, Vhay lists deposits and summarizes the information available on their mineralization and economic importance.

Soils

In recent years two factors have been responsible for a marked interest in the determination of cobalt in soils. One is the realization that in many parts of the world the soils may not contain sufficient cobalt to maintain cattle and sheep

in health. In general, a cobalt content less than 0·08 p.p.m. in the forage may produce deficiency diseases of cattle and sheep. The minimum level of cobalt required in the soil to produce this concentration in herbage is dependent on a number of soil and climatic factors, but as a rough guide it should be around 5 p.p.m. The role of cobalt, not only in soils but in all divisions of biology and biochemistry, has been recently reviewed (Young, 1956). The second factor stimulating interest in soil cobalt is the popularity of geochemical prospecting, delineating the occurrence of ore deposits by the presence of metals in the soils, vegetation, and streams.

The results of many studies on the occurrence and distribution of cobalt in soil are given in Table 1. Considerable differences are observed in the cobalt content of soils from various localities. In a few cases these may be due to analytical techniques, but usually they are a true reflection of total cobalt in the soil. Malyuga (1946/53) studied the distribution of cobalt in soils and concluded that the element occurred on the average to the extent of 0·001 per cent or 10 p.p.m. compared with nickel of 0·004 per cent. She stated that generally the cobalt concentration increases in the deeper layers of the soil profile, whereas the highest concentration of nickel occurs in the upper humus layer. Kabata (1955) reported that cobalt concentration in the soil was correlated directly with the increase of fineness of mechanical soil fractions. Burriel and Gallego (1952/53) found that calcareous rocks were richer in cobalt than siliceous igneous ones, and generally the element followed a direction parallel to the iron within the soil profile. Peive and Aizupiete (1949/53) observed that sandy soils have the lowest and clay soils the highest amount of cobalt. Wehrman (1955) found that marsh soils in Schleswig-Holstein contained more cobalt than other soil types. Hill, Toth, and Bear (1953) reported that lime reduced the availability of soil cobalt, and Wright and Lawton (1954) confirmed that limestone decreased plant uptake of cobalt.

Banerjee, Bray, and Melstead (1953), using tracer techniques with ^{60}Co as the radioactive source, discovered that cobalt after its addition to soils was present in two forms:

(1) An easily exchangeable form which could be extracted by neutral normal ammonium acetate like the other exchangeable bases.

(2) A strongly adsorbed form which could be extracted almost completely by leaching with 0·1 N HCl after a 1 hr pre-treatment with this reagent. The strongly-adsorbed cobalt did not seem to appear immediately, but was derived, with the passage of time, from a portion of (1).

The comparative rate of solution of various forms of cobalt in soil under natural conditions has been determined (Young, 1955). Cobalt as finely powdered metal or oxide dissolved extremely slowly, and cobalt carbonate and phosphate became slowly available to plants under these conditions. Cobalt added to soil as chloride, nitrate, and sulphate showed a high rate of solubility.

Though these studies were concerned with added cobalt, their findings may have application for cobalt naturally released by weathering agencies. Since the consumption of dairy products and meat rises as the standard of living improves, the importance of pasture will tend to increase. Among the minor elements apt

Table 1. Cobalt content of soils

Soil	Cobalt p.p.m.	Reference
Australia		
Enzootic marasmus, affected	0·1–1·5	Underwood and Harvey (1938)
,, ,, healthy	0·2–32	
Britain		
Moorland, unhealthy	3·9	Patterson (1938; 1946)
Lowland, healthy	16·7	
Devon, unhealthy	4	
,, healthy	19·6	
Dartmoor, "pining"	0·20	Corner and Smith (1938)
,, healthy	0·45	
Canada		
Various soils	0·8–18·2	Wright et al. (1955)
Nova Scotia	3·6–21	Wright and Lawton (1954)
France		
Various soils	2·2–37	Bertrand and Mokragnatz (1930)
Germany		
Black forest, sick farm	0·05	Riehm and Baron (1953; 1954)
,, healthy farm	0·14	
Hawaii		
Various soils	5–156	Fujimoto and Sherman (1950)
Holland		
Cobalt-deficient soil	0·3	't Hart and Deijs (1952; 1953)
Italy		
Various soils	4·59–20	Cambi (1949; 1950)
,, ,,	0·13–15·6	Giovannini et al. (1954; 1956)
New Zealand		
"Bush sick" soil	0·05–0·23	McNaught (1938)
Healthy soil	0·33–0·94	
Unhealthy soil	0·4–2·5	Kidson (1937; 1938)
Normal soil	2·8–25·4	
Morton Mains, unhealthy	3·3–4·8	
,, ,, healthy	2·8–8·3	
Nigeria		
Black surface soil, 0–13 in.	13	
Concretionary horizon, 25–33 in.	110	
Mottled brown and white clay, 41–54 in.	6·3	

Table 1 (*continued*)

Soil	Cobalt p.p.m.	Reference
Spain		
Various soils	0·1–20	Burriel and Gallego (1952; 1953)
U.S.A.		
Kentucky, virgin soil	1·5	McHargue (1925)
Missouri	4·2–37	Johson and Graham (1952)
New Jersey	0·2–30·8	Hill et al. (1953)
Gray-brown podzolic, derived from loess	1·1–1·7	Slater et al. (1937)
Gray-brown podzolic, derived from shale	0·1–0·4	
Chernozem	0·1–0·2	
Prairie	0·1–2·4	
Chernozem prairie	0–1·9	
Lateritic derived from limestone	0·2–0·9	
„ „ „ heavy clay	0·6–1·0	
Rendzina	0·9–1·4	
U.S.S.R.		
Carpathia	8·2–15·5	Kabata (1955)
Latvia, ploughed layer	0·4–4	Peive and Aizupiete (1949; 1953)
Cobalt-deficient, light podzolic	0·3–1·5	Berzin (1950; 1951)
„ „ sandy light	0·4–1·5	Peive (1952; 1955)
Various soils	1·7–5·4	Katalymov and Shirshov (1955)
Peat podzol	1	Malyuga and Makarova (1954; 1955)
Above ore deposit	1000	
Chestnut brown, Ural mountains	20–430	Malyuga and Makarova (1956)
Clays	11	Ronov et al. (1955; 1956)
Yugoslavia		
Fertile soil	28	Bertrand and Mokragnatz (1930)

to be deficient, cobalt occupies an important place, and studies on soil cobalt will undoubtedly be extended throughout the world.

Waters

The presence of cobalt has been reported in a few waters. A sulphate water from the Southern Tyrol had 13·8 p.p.m. cobalt, probably derived from arsenical pyrite (Clarke, 1916). Another sulphate water from a Montana mine contained 4·6 p.p.m. cobalt (Clarke, 1916). Duncan *et al.* (1950) outlined a procedure for determining radioactive cobalt in river water. Torii (1955/56) observed that springs in Japan rich in iron and of the acidic alum vitriol type contain 1–6 γ Co per litre. No cobalt was found in neutral or alkaline springs. Malyuga (1950) gave for the abundance of cobalt in surface waters $2{\cdot}1 \times 10^{-7}$ per cent, and for

sea water quoted a ratio of Co : Ni : Cu of 1 : 2·7 : 5. Goldberg (1954), noting that cobalt occurred in sea water to the extent of 0·0001 p.p.m., compared with nickel 0·0005 and copper 0·004 p.p.m., indicated that nickel and copper might be positively charged and cobalt negatively charged in this medium. More data would be welcomed to supplement our meagre information on the cobalt content of surface, spring, and sea waters. With present analytical procedures, this information should become increasingly available.

Other Occurrences

Cobalt as metal or oxide is found in meteorites, but to a much lower extent than nickel, being nearly always less than 1 per cent. Brown and Patterson (1947) reported the average silicate phase of stony meteorites contained, in percentages, NiO 0·50 and CoO 0·027, whereas the averages for iron meteorites were Ni 8·59, Co 0·63, and for the metal phase of stony meteorites Ni 10·69 and Co 0·70. Rankama and Sahama (1950) gave the ratio of nickel to cobalt in meteorites as about 8. Wahl (1950) reported for various stony meteorites cobalt contents varying from 0·07 to 1·63 per cent, compared with nickel of 1·25 to 25·81 per cent. Beck and LaPaz (1951) noted the metallic phase of Nortonite meteor had 0·37 per cent Co and 5·82 per cent Ni, while the stony phase had 0·005 per cent CoO and 0·43 per cent NiO.

Headlee and Hunter (1953) observed cobalt in West Virginia coal ash, CoO 0·012 per cent compared with 0·046 per cent NiO. Cobalt occurred in this material to about the same extent as Ge, Hg, Mo, and W. Kimberlites have been found to contain 30–80 p.p.m. cobalt (Young et al., 1954), and the element is present in Chilean nitrate of soda to the extent of 2–6 p.p.m. (Young, 1951).

Analysis

In recent years the need to determine cobalt in large numbers of samples, ranging from traces in herbage and soils to 65 per cent in high temperature alloys, has led to the development of numerous analytical procedures. The basic methods are outlined in recent reference books (Young 1948/52), the colorimetric procedures being usually applicable to materials considered in geochemistry. A field method for traces of cobalt in soils has been described by Almond (1953), and a spectrographic procedure for soils by Mitchell (1948), and Carrigan and Erwin (1950). Gagnon (1954) has published a spectrophotometric method for ores, and modifications of the nitroso-R-salt procedure have been suggested by Kabata (1955/56) for soils and Guerin (1956) for ores. Smythe and Gatehouse (1955) have outlined a polarographic determination for cobalt in rocks.

Summary

Much less is known about the occurrence and distribution of cobalt in rocks than of most other important metals. Although the mineralization of many actual or potential commercial deposits of cobalt has been extensively studied, there are still a number of gaps in this sphere, for instance the form and distribution of cobalt in laterites, and the influence of temperature of formation and other

factors on concentration of cobalt. The widespread occurrence of livestock deficiency diseases and the increasing importance of pastures and animal husbandry in world agriculture make it imperative that a great deal more work be carried out on soil cobalt. There is a dearth of information on the cobalt content of all types of waters.

References

Almond H. (1953) *Analyt. Chem.* **25,** 166–7.

Anderson A. L. (1947) *Econ. Geol.* **42,** 22–46.

Auger P. E. (1941) *Econ. Geol.* **36,** 401–23.

Banerjee D. K., Bray R. H., and Melstead S. W. (1953) *Soil Sci.* **75,** 421–31.

Beck C. W. and LaPaz L. (1951) *Amer. Min.* **36,** 45–59.

Bertrand G. and Mokragnatz M. (1930) *Bull. Soc. Chim.* **47,** 326–31.

Berzin Y. M. (1950) *Agrobiology* **6,** 111–20 (1951) *Chem. Abst.* **45,** 5839.

Bjørlykke H. and Jarp S. (1950) *Norsk. Geol. Tidsskr.* **28,** 151–6; (1951) *Chem. Abst.* **45,** 6545.

Brown H. and Patterson C. (1947) *J. Geol.* **55,** 405–11.

Brown H. and Patterson C. (1947) *J. Geol.* **55,** 508–10.

Burriel F. and Gallego R. (1952) *An. Edafol. Fisiol. veg.* **11,** 569–600; (1953) *Chem. Abstr.* **47,** 5595.

Cambi G. (1949) *Ann. Sper. agr.* (N.S.) **3,** 963–73; (1950) *Chem. Abstr.* **44,** 3630.

Carrigan R. A. and Erwin T. C. (1950) *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.* **15,** 145–9.

Clarke F. W. (1916) *U. S. Geol. Surv. Bull.* No. 616.

Corner H. H. and Smith A. M. (1938) *Biochem. J.* **32,** 1800–5.

DeVletter D. R. (1955) *Engng. Min. J.* **156,** No. 10, 84–7, 178.

DeVore G. W. (1955) *J. Geol.* **63,** 159–90.

Douglas E. B. (1956) *Min. Engng.* **8,** 280–3.

Duncan J. F., Johns T. F., Johnson K. B. D., McKay H. A. C., Maton W. R. E., Pike E. W. A. and Walton G. N. (1950) *J. Soc. Chem. Ind. Lon.* **69,** 25–9.

Faust G. T., Murata K. J. and Fahey J. J. (1956) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **10,** 316–20.

Fine M. M., Brown W. E., Vahrenkamp G. J., and Knickerbocker R. G. (1951) *Min. Engng.* **3,** 602–4.

Fleischer M. (1955) *Econ. Geol. Fiftieth Anniv. Vol.* 970–1024.

Fryklund V. C., Jr. and Harner R. S. (1955) *Econ. Geol.* **50,** 339–44.

Fujimoto G. and Sherman G. D. (1950) *Agron. J.* **42,** 577–81.

Gagnon J. (1954) *Analyt. Chem.* **43,** 15–17.

Giovannini E., Usai R. and Dore G. (1954) *Studi sassaresi, Sez.* **111,** 60–79; (1956) *Chem. Abst.* **50,** 8114.

Goldberg E. D. (1954) *J. Geol.* **62,** 249–65.

Goldschmidt V. M. (1937) *J. Chem. Soc.* **1937,** 655–73.

Gordon M. and Murata K. J. (1952) *Econ. Geol.* **47,** 169–79.

Guerin B. D. (1956) *Analyst* **81,** 409–16.

't Hart M. L. and Deijs W. B. (1952) *Phosphorsäure* **12,** 370–9; (1953) *Chem. Abstr.* **47,** 4020.

Hawley J. E. (1952) *Econ. Geol.* **47,** 260–304.

Headlee A. J. W. and Hunter R. G. (1953) *Industr. Engng. Chem.* **45,** 548–51.

Higazy R. A. (1953) *Amer. Min.* **38,** 172–90.

Hill A. C., Toth S. J., and Bear F. E. (1953) *Soil Sci.* **76,** 273–84.

Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., Bright H. A., and Hoffman J. I. (1953) *Applied Inorganic Analysis.* Wiley, New York.

Johnson F. R. and Graham E. R. (1952) *Missouri Agr. Expl. Sta. Res. Bull.* 517.

Kabata A. (1955) *Roczn. Nauk, Rol. Ser.* A. **70,** 609–15; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 16293.

Kabata A. (1955) *Roczn. Nauk, Rol. Ser.* A. **71,** 471–84; (1956) *Chem. Adstr.* **50,** 3692.

Kaiser E. P., Herring B. F., and Rabbitt J. C. (1954) *U. S. Geol. Surv.* T. E. 1–415.

Katalymov M. V. and Shirshov A. A. (1955) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **101,** 955–7; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 12615.

Kerr P. F. (1945) *Amer. Min.* **30,** 483–97.
Kidson E. B. (1937) *N.Z. J. Sci. Tech.* **18,** 694–707.
Kidson E. B. (1938) *J. Soc. Chem. Ind., Lond.* **57,** 95–6.
Koehler G. F., Hostetler P. B. and Holland H. D. (1954) *Econ. Geol.* **49,** 378–88.
Lundegardh P. H. (1945) *Nature, Lond.* **155,** 753.
Lundegardh P. H. (1949) *Sverig Geol. Unders. Ser. C. Afh.* och Uppsal No. 513, *Arsb.* **43,** No. 11 (1951) *Chem. Abstr.* **45,** 88.
Lutjen G. P. (1953) *Engng. Min. J.* **154,** No. 12, 72–6.
Malyuga D. P. (1946) Trudy Biogeokhim. *Lab. Akad. Nauk SSSR* **8,** 75–141; (1953) *Chem.* Abstr. **47,** 7961.
Malyuga D. P. (1949) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **67,** 1057–60; (1950) *Chem. Abstr.* **44,** 496.
Malyuga D. P. and Makarova A. I. (1954) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **98,** 811–13; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 4917.
Malyuga D. P. and Makarova A. I. (1956) *Pochvovedenie* **1956,** No. 1, 50–3; *Chem. Abstr.* **50,** 8953.
Mason B. (1949) *J. Geol.* **57,** 62–72.
Mason B. (1952) *Principles of Geochemistry.* Wiley, New York.
McHargue J. S. (1925) *J. Agric. Res.* **30,** 193–6.
McNaught K. J. (1938) *N. Z. J. Sci. Tech.* **20A,** 14–30.
Mitchell R. L. (1948) *Commonwealth Bur. Soil Sci. Tech. Commun.* **44,**
Nickel E. H. (1954) *Amer. Min.* **39,** 494–503.
Nockolds S. R. and Mitchell R. L. (1948) *Trans. Roy. Soc. Edinb.* **61,** 533–75.
Patterson J. B. E. (1938) *Empire J. Exp. Agric.* **6,** 262–7.
Patterson J. B. E. (1946) *Nature, Lond.* **157,** 555.
Pecora W. T. (1944) *U. S. Geol. Surv. Bull.* 935–E.
Peive J. (1952) *Mikroelementy v Zhizni. Rastenii i Zhivotnykh,* Akad. Nauk SSSR Trudy Konf. Microelement 1950, 466–72; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 550.
Peive J. and Aizupiete I. P. (1949) *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis* 1949, No. 5, 19–27; (1953) *Chem. Abstr.* **47,** 10161.
Perel'man F. M., Zvorykin A. Y. and Gudima N. V. (1949) *Kobal't. Akad. Nauk SSSR,* Moscow.
Perrault R. (1946) *Le Cobalt.* Dunod, Paris.
Pierce W. G. (1944) *U. S. Geol. Surv. Bull.* No. 940–J, pp. 265–85.
Rankama K. and Sahama T. G. (1950) *Geochemistry.* Univ. Chicago Press.
Riehm H. and Baron H. (1953) *Landw. Forsch.* **5,** 145–48; (1954) *Chem. Abstr.* **48,** 2958.
Robinson S. C. and Brooker E. J. (1952) *Amer. Min.* **37,** 542–4.
Ronov A. B., Malyuga D. P. and Makarova A. I. (1955) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **105,** 129–32; (1956) *Chem. Abstr.* **50,** 7687.
Sandell E. B. and Goldich S. S. (1943) *J. Geol.* **51,** 99–115, 167–89.
Seidell A. (1940) *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds.* Vol. 1, 3rd Ed., Van Nostrand, New York.
Slater S. C., Holmes R. S. and Byers H. G. (1937) *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* 552.
Smythe L. E. and Gatehouse B. M. (1955) *Analyt. Chem.* **27,** 901–3.
Stonehouse H. B. (1954) *Amer. Min.* **39,** 452–74.
Sullivan C. J. (1954) *Econ. Geol.* **49,** 555–74.
Torii T. (1955) *J. Chem. Soc. Japan* (Pure Chem. Sect.) **76,** 707–10; (1956) *Chem. Abstr.* **50,** 11569.
Underwood E. J. and Harvey R. J. (1938) *Aust. Vet. J.* **14,** 183–9.
Unksov V. A. (1954) *Zapiski Vsesoyuz. Mineralog. Obsch.* **83,** 362–8; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 6045.
Vhay J. S. (1952) Cobalt Resources *U. S. Bureau of Mines Materials Survey Cobalt* Chap. VI.
Vogt J. H. L. (1926) *Econ. Geol.* **21,** 207–33, 309–32, 469–97.
Wager L. R. and Mitchell R. L. (1943) *Min. Mag.* **26,** 283–96.
Wager L. R. and Mitchell R. L. (1951) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1,** 129–208.
Wager L. R. and Mitchell R. L. (1953) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **3,** 217–23.
Wahl W. (1950) *Miner. Mag. XXIX,* 416–26.
Wehrman J. (1955) *Plant and Soil* **6,** 61–83; (1955) *Chem. Abstr.* **49,** 7168.

Wright J. R. and Lawton K. (1954) *Soil Sci.* **77,** 95–105.
Wright J. R., Levick R. and Atkinson H. J. (1955) *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **19,** 340–4.
Young R. S. (1948) *Cobalt.* Reinhold, New York.
Young R. S. (1951) *Research* (*Lond.*) **4,** 392.
Young R. S. (1953) *Industrial Inorganic Analysis.* Chapman & Hall, London.
Young R. S. (1955) *J. Soil Sci.* **6,** 233–40.
Young R. S. (1956) *Sci. Progr. XLIV,* 16–37.
Young R. S., Benfield D. A., and Strachan K. G. A. (1954) *Amer. Min.* **39,** 143–4.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 42 to 69. Pergamon Press Ltd., London

Experimentelle Gesteinsmetamorphose—I

Hydrothermale Metamorphose karbonatfreier Tone

H. G. F. Winkler
Mineralogisches Institut der Universität, Marburg/Lahn, Germany

(*Received* 8 *March* 1957)

Abstract—As part of a series of investigations on the mineral-reactions in rocks under metamorphic conditions studies on three very common lime-free clays are reported. The metamorphic conditions used were hydrothermal treatment under 2000 atm H_2O-pressure within the temperature-range from about 400–750°; an excess of water was present, and all reactions were isochemical. It is shown that the illite of the clays recrystallizes below 400°C forming muscovite, chlorite or serpentine and quartz, thus giving rise to phyllites. The formation of pyrophyllite, biotite, sillimanite-mullite solid solution, andalusite, cordierite and K-feldspar is recorded by mineral reactions; the temperatures of formation strongly depend on the kind of reactions (Table 7). Further, the temperature-ranges of the stability of mineral assamblages are given (Table 8) and the observed mineral assemblages are correlated with those characteristic of metamorphic facies (Table 9). The temperature ranges for the facies are:

Pyroxene-hornfels facies from 720° to 670–660°C;
amphibolite facies from 670–660° to 560–525°C;
upper limit of greenschist-facies 550–525°C.

The situation of the epidote-amphibolite facies remains unclear in these investigations. The stated temperatures refer only to the investigated clays under the described conditions; for other rocks submitted to this metamorphism, the temperatures may be much different.

At 700–720° an anatectic melt is produced which. at slightly higher temperatures, comprises from 40 to 65 per cent by weight of the initial clay-rock. This cotectic melt is much poorer in Al_2O_3 and much richer in SiO_2 and alkalies than the clay; it has in fact a composition resembling that of leucogranites and is believed to be of fundamental importance to petrogenesis.

Einleitung

In jüngster Zeit haben vor allem amerikanische Autoren Untersuchungsergebnisse an H_2O-enthaltenden Mehrstoffsystemen mitgeteilt, die geeignet sind, die physikalischen und chemischen Bedingungen zu ermitteln, unter denen die mannigfaltigen Abläufe der natürlichen Gesteinsmetamorphose gestanden haben. Es wurden z.B. die Tone und Tonschiefer, welche mit 82% die mengenmässig wichtigste sedimentäre Gesteinsgruppe bilden, durch das Vierkomponentensystem MgO—Al_2O_3—SiO_2—H_2O approximiert (Yoder, 1952; Roy und Roy, 1955). Die Proben für die Versuche bestanden aus entsprechend zusammengesetzten Gläsern oder aus Sintern; bisweilen wurden auch Minerale den Ausgangsproben beigemischt. Unsere Versuche dagegen gehen von natürlichen Gesteinen aus, welche—wenn nötig—im Achatmörser sofein gepulvert worden sind, dass die Einzelteilchen ein Sieb mit 38 μ Maschenweite passierten. Durch ein derartiges Versuchsmaterial werden zwar längere Versuchszeiten bedingt als bei Verwendung von Gläsern, und es können ferner mehr kristalline Phasen gebildet werden als in einem Vierstoffsystem (bei dem die eine Komponente H_2O ist), weil die Gesteine mehr Komponenten enthalten. Aber man hat den Vorteil, dass die Experimente naturnäher sind, und dass man nicht nur die Mineralneubildungen sondern auch den Abbau der verschiedenen Minerale im Gesteinsverband bei verschiedenen t-p-Bedingungen

studieren kann; d.h. die Mineralreaktionen, die entscheidend für die Vorgänge der Gesteinsmetamorphose sind.

Experimentelles

Die hydrothermalen Versuche wurden in einer Apparatur nach Roy und Osborn (1952) durchgeführt, bei der ein direkt am Manometer ablesbarer H_2O-Druck von 2000 kg/cm² über Ventile und Druckleitungen aus rostfreiem Stahl auf den Raum in den Bomben übertragen wird. Die verwendeten "test-tube"-Bomben, welche aus Stabmaterial von 25 mm ϕ in einer Länge von 20 cm hergestellt sind, haben eine Bohrung von 5 mm ϕ und 18·5 cm Länge und werden mittels eines aus dem Ofen herausragenden Konus-Verschlusses an die Druckleitung angeschlossen. Als Material hat sich sehr gut der Edelstahl "Turbotherm CN 20 Co 45" bewährt.*

Die Bomben hängen vertikal in Öfen, deren Temperatur mittels Thermoreglern unmittelbar neben der Heizwicklung reguliert wird. Mit einem zweiten Thermoelement, welches seine Lötstelle 5 mm von der Innenwandung der Bombe entfernt und in Höhe des Bombenbodens hat, wird über einen Thermoschreiber die Temperatur derjenigen Probe gemessen, die auf dem Boden der Bombe aufsitzt. (Die so gemessenen Temperaturen sind gegenüber den an der Stelle der Probe *im* Bombenraum gemessenen Temperaturen um 15° höher; dies ist bei den späteren Angaben über die Versuchsbedingungen berücksichtigt, so dass die Fehlergrenze der Temperaturangaben kleiner als ± 5°C ist. Die Fehlergrenze der Druckangaben dürfte bei Drucken von 2000 kg/cm² höchstens $\pm 1\%$ betragen.

Das zu behandelnde Material wurde nach der von Tuttle (1948) vorgeschlagenen Art, die einen fluiden Abtransport von SiO_2 etc. weitgehend einschränkt, in einer aus Platin-oder Goldfolie hergestellten Innenkapsel von 3 mm ϕ und 15 mm Länge getan, die von einer, mit dem gleichen Material gefüllten Aussenkapsel von 4 mm ϕ und 24 mm Länge umgeben wird. Bei Versuchen von 2 Wochen Dauer wurde bei Temperaturen von 600–750°C nur ein Verlust von 0 bis maximal 4% aus der Probe festgestellt; selbstverständlich ohne Berücksichtigung von ausgetriebenem Hydroxyl-Wasser und gegebenenfalls CO_2. Meistens und für alle entscheidenden Versuche wurden jedoch jeweils 50 mg des Materials in einseitig zugeschweissten Goldröhrchen von 3 mm ϕ, 20 mm Länge und 0·1 mm Wandstärke gefüllt, welche nach Zugabe von etwa 10 mg H_2O am oberen Ende zugedrückt und zugeschweisst wurden. Auch diese Methode der Präparatherstellung, welche einen Abtransport völlig verhindert, wurde von Tuttle† eingeführt. Bei den hier mitgeteilten Versuchen konnte leicht festgestellt werden, ob die Präparate auch wirklich während des Versuches dicht geblieben waren; denn die Tone enthalten Spuren von FeS_2, welches sich bei allen Versuchstemperaturen zersetzte und H_2S lieferte. Wenn erst beim Aufschneiden der Präparathülle H_2S durch den Geruch wahrgenommen wurde, dann war das Präparat dicht geblieben und kein Abtransport hat stattfinden können.

* Der Stahl wurde uns dankenswerter Weise von der Firma Gebr. Böhler, Düsseldorf, zur Verfügung gestellt. Die Hydrothermalapparatur wurde in der Werkstatt des Mineralogischen Instituts von Herrn Mechanikermeister Friebertshäuser gebaut.

† Ich danke den Herrn Dr. Yoder und Dr. Eugster vom Geophysical Laboratory dafür, dass sie mir diese Methode der Präparatherstellung vorgeführt haben.

Mineralbestand und Chemismus der verwendeten Tone

Bei verschiedenen Temperaturen wurden unter jeweils gleichem H_2O-Druck von 2000 kg/cm² verschiedene Tone der experimentellen Metamorphose unterworfen. Bei den hier beschriebenen Versuchen ist der Gesamtdruck gleich dem H_2O-Druck; Wasser stand also in reichlicher Menge für die Reaktionen zur Verfügung. Folgende Tone wurden verwendet:

(A) Kaolinit (fire-clay Mineral)-Illit-Quarz-Ton; Ton 40/42 der Oberpfälzer Schamotte-und Tonwerke, Ponholz.

(B) Illit-Quarz-Ton von Fithian (III); Vermillion County, Illinois.*

(C) Illit-Quarz-Kaolinit-Ton; Dachziegelton der Tonwerke Heppenheim, Bergstr.

Chemische Zusammensetzung und Mineralbestand sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Ton (A)		Ton (B)		Ton (C)	
	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%
SiO_2	53·50	51·6	56·53	54.1	58·25	54·3
Al_2O_3	29·50	16·8	22·13	12·5	19·68	10·8
Fe_2O_3	2·05	0·7	3·90	1·4	3·46	1·2
FeO	0·26	0·2	1·25	1·0	1·00	0·8
MnO	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
MgO	1·03	1·5	2·04	2.9	2·93	4·1
CaO	0·15	0·2	0·74	0·7	1·39	1·4
Na_2O	0·40	0·3	0·56	0·5	0·45	0·4
K_2O	3·50	2·2	4·87	3·0	3·64	2·2
TiO_2	1·40	1·0	0·78	0·6	0·76	0·5
P_2O_5	0·12	0·1	0·36	0·2	Spur	Spur
S	0·04	Spur	0·15	0·3	0·07	0·1
CO_2	—	—	—	—	0·20	0·3
H_2O^+	7·87	25·4	7·15	22·8	7·70	23·9
	99·82	100·0	100·46	100·0	99·53	100·0
	Kaolinit 50–55 Gew-% Illit 35–30 Quarz 15 Rutil 1·5 Erz, FeS_2 Spuren		Illit 70–75 Gew-% Quarz 20 Kaolinit Spuren Rutil ~1 Erz, FeS_2 Spuren		Illit ~60 Gew-% Quarz 24 Kaolinit 5–10 Montmorillonit ~2 Chlorit wenige % Erz, FeS_2 Spuren	
	A = 90 C = 0 F = 10		A = 72 C = 0 F = 28		A = 64·5 C = 4·5 F = 31·0	

* Dieser Ton diente als Analysen-Testrohstoff dem Tonmineralausschuss der D.K.G. Ich danke Herrn Prof. U. Hofmann für die Erlaubnis, die Analysenergebnisse des Tonmineralausschusses hier verwenden zu dürfen.

Der Mineralbestand wurde röntgenographisch mit Zählrohrgoniometer, monochromatischen Guinieraufnahmen und Texturpräparaten und mit der DTA-Apparatur ermittelt. Angesichts der Schwierigkeit quantitativer Bestimmungen bei Tonen können die Angaben nur angenähert richtig sein: die Bestimmung des Quarzgehaltes ist jedoch wesentlich genauer. In der Tabelle 1 sind auch die aus der chemischen Analyse berechneten Mol-% der Tone angegeben. Die weiterhin angegebenen Werte A, C und F sind die in der Petrographie der Metamorphite üblichen von Eskola eingeführten Werte, welche aus den Mol-% berechnet werden können.

$$A = Al_2O_3 + Fe_2O_3 - (K_2O + Na_2O)$$
$$C = CaO - 3{\cdot}3\ P_2O_5$$
$$F = FeO + MgO + MnO$$
$$A + C + F = 100$$

Bezüglich des Mineralbestandes der Tone seien insbesondere über die Glimmer folgende näheren Angaben gemacht:

Im kaolinitreichen Ton A liegt röntgenographisch ein 2M-Muskovit vor. Dies wurde festgestellt auf Grund der aus monochromatischen Guinier-Aufnahmen ermittelten Netzebenenabstände, die fast genau denjenigen entsprechen, welche Yoder und Eugster (1955) angeben.

In Pulveraufnahmen sind folgende Interferenzen mittlerer Intensität für 2M-Muskovit kennzeichnend; d = 3·89; 3·74; 3·50; 3·21; 3·00; 2·87; und 2·80 Å. Denn in diesem ganzen Bereich von d-Werten treten (außer der in allen polytypen Formen des Muskovits sehr starken Interferenz bei d = 3·35 – 3·333 Å nach Yoder und Eugster (1955) beim 1M-Muskovit nur die Netzebenenabstände 3·66 und 3·07 Å mit mittlerer Intensität und 2·93 Å mit sehr schwacher Intensität auf, während bei dem seltenen 3T-Muskovit die Interferenzen bei d = 3·87 Å, 3,60; 3·11 und 2·88 Å liegen und alle nur schwache Intensität haben. Da alle diese Interferenzen keine Basis-Interferenzen sind, lassen sie sich bei hinreichender Menge des Glimmers in Tonen besonders gut auf Guinier-Aufnahmen erkennen.

Besonders sei hervorgehoben, dass bei dem Glimmer des Tones A mit der Struktur des 2M-Muskovits die beiden Linien bei d = 2·56 (*st*) und 2·59 (*m*) gut aufgelöst sind und nicht wie bei den anderen hier untersuchten Illiten diffus ineinander verlaufen; die Linie (060) bei 1·50 Å ist scharf. (Die von Yoder und Eugster (1955) von 2M-Muskovit angegebene Linie bei 2·58 Å konnte jedoch nicht beobachtet werden.)

Während bei den anderen untersuchten Tonen B und C und bei Illiten gewisse Interferenzen auf monochromatischen Guinieraufnahmen etwas diffus sind, ist das bei den Interferenzen des Glimmers des Tones A nicht der Fall. Deshalb war zunäscht nicht klar, ob der Glimmer des Tons A als Illit oder richtiger als Muskovit bezeichnet werden müsse. Es war daher notwendig, auf die Unterscheidungsmerkmale zwischen Glimmer und den Mineralen der Illitgruppe zu achten (siehe Grim, 1953; Jasmund, 1955; Yoder und Eugster, 1955).

1. Glimmer und Minerale der Illitgruppe haben gemeinsam:
   (a) Eine Basisinterferenz bei $d \approx 10$ Å, keine innerkristalline Quellbarkeit.
   (b) Dioktaedrische bzw. trioktaedrische Kristallstrukturen analog Muskovit bzw. Biotit.
   (c) Polytypie wie z.B. Ein-, Zwei-, Dreischicht-Typen.

(d) Eindimensionale Fehlordnungen*.

2. Illite unterscheiden sich von Glimmern durch:
   (a) einen geringeren isomorphen Ersatz des Si durch Al, wodurch die Menge des K zwischen den Schichtpaketen geringer als bei Muskovit bzw. Biotit ist. K kann teilweise durch Ca, Mg oder H_3O^+ ersetzt sein. In dioktaedrischen Illiten ist Al teilweise durch Mg und Fe^2 ersetzt.
   (b) Illite bilden bisweilen mixed-layer Strukturen, in denen Muskovit- oder Biotit-Schichten z.B. mit Montmorillonit-Schichten regelmässig oder unregelmässig wechsellagern. Statt $d = 10$ Å liegt eine Basisinterferenz bei etwas grösserem Netzebenenabstand. (Weitere Kriterien und Literatur siehe Weaver, 1953; Grim, 1953, S. 102 ff).
   (c) Illite zeigen im Gegensatz zu Muskovit und Biotit einen endothermen Ausschlag zwischen 100 und 200° auf dem DTA-Diagramm. (Auch Montmorillonit, Halloysit, Allophan, einige Glaukonite und Vermikulite, Sepiolith und Attapulgit zeigen diesen Ausschlag).

Nach diesen Kennzeichen war es angebracht, das "glimmerähnliche" Mineral im Ton A als Illit mit 2M-Muskovitstruktur, nicht als Muskovit zu bezeichnen; denn es konnten nämlich keine Beimengungen von Mineralen nach 2(c) festgestellt werden, so dass der beobachtete endotherme Ausschlag bei der DTA zwischen 100–200° als ein Kriterium des Illits angesprochen werden darf. Ferner konnte zwar nicht röntgenographisch aber durch einen kleinen endothermen Ausschlag bei 200° eine geringe mixed-layer-Struktur wahrscheinlich gemacht werden. Ein weiteres Kriterium für Illite, nämlich Punkt 2(a), konnte ebenfalls sehr wahrscheinlich gemacht werden an Hand der Analyse des Tones und seines Mineralbestandes; denn die 1·0% MgO und 0·3 % FeO können wohl im wesentlichen nur in den etwa 30% des dioktaedrischen Glimmers stecken. Wenn auch der K_2O-Gehalt des Tones ausreicht, um die Gitterplätze des Muskovits voll zu besetzen, so muss wohl doch aus den aufgeführten Gründen der Glimmer des Tones A noch als ein Illit bezeichnet werden, der jedoch dem 2M-Muskovit sehr nahe kommt.

Der Illit des Illit-Tones von Fithian, Ton B, ist ein Gemenge von strukturellem 2M- und 1M-Muskovit. Im Ton kommen ausser 20% Quarz noch Spuren von Kaolinit, Rutil, Erz und FeS_2 vor. Der Kaolinit konnte nur in Texturpräparaten nachgewiesen werden.

Der Illit im Ton von Heppenheim, Ton C, ist ein 2M-Muskovit, dem möglicherweise noch geringe Mengen von 1M-Muskovit beigemengt sind. Auessrdem konnte eine mixed-layer Struktur, möglicherweise mit Montmorillonit, wahrscheinlich gemacht werden; denn die Basisinterferenz liegt mit 10·25 Å bei etwas grösserem Netzebenenabstand als bei Illiten ohne mixed-layer Struktur. Weiterhin sind neben 24% Quarz im Ton C noch schätzungsweise 5–10% Kaolinit und wenige Prozente eines wahrscheinlich Mg-reichen Chlorits sowie schätzungsweise 2% eines Minerals der Montmorillonit-Gruppe vorhanden; letzteres konnte nur mit Hilfe von Texturaufnahmen (nach Jasmund, 1950) erfasst werden.

* Yoder und Eugster (1955) geben an, in Illiten einen disordered one-layer monoclinic Muskovit festgestellt zu haben, der als 1Md-Muskovit symbolisiert wird. Ihr diagnostisches Merkmal für den fehlgeordneten Illit ist das Fehlen der hkl-Interferenzen des 1M-Muskovits auf Pulveraufnahmen. Dies aber kann kein Kriterium für die durchaus zu erwartende eindimensionale Fehlordnung sein, weil bei fehlgeordneten Glimmern auch stets hkl-Interferenzen vorhanden sein müssen. Ein wirklich einwandfreies Kriterium für eindimensionale Fehlordnung sind diffuse Gitterstäbe II. Art auf monochromatischen Einkristallaufnahmen (Drehung um die Blättchennormale). Aber dieser Nachweis ist wegen der Kleinheit der Illit-Blättchen bisher noch nicht erbracht worden.

Zur Bestimmung der metamorph gebildeten Minerale

Neben mikroskopischer Untersuchung war man wegen der Kleinheit der Kristalle und für die Bestimmung der Mengen vor allem auf röngenographische Methoden angewiesen. Guinier-Aufnahmen erwiesen sich für die Identifizierung der Minerale als besonders vorteilhaft, weil auf ihnen viele schwächere Interferenzen noch mit grosser Genauigkeit vermessen werden können, die mit dem Zählrohrgoniometer nicht mehr registriert werden. Dieses diente jedoch zur quantitativen Bestimmung der Minerale unter Benutzung von Vergleichssubstanzen. Da die zur Verfügung stehenden Mengennur jeweils gering sind, wurden für das Zählrohrgoniometer Präparathalter hergestellt, die jeweils nur ca. 20 bzw. 40 mg Substanz benötigen; sie bestehen aus 3 mm dickem Al-Blech, in das eine Vertiefung von 4 bzw. 8 mm Breite, 12 mm Länge und 0·3 mm Tiefe gefräst wurde. Die Divergenz des Röntgenbündels wurde auf 1/6° bzw. 1/4° eingeengt; die Schlitzöffnung vor dem Zählrohr betrug 0·16 mm, und die Empfindlichkeit des Strahlenmessgerätes wurde so eingestellt, dass bei 100 oder 200 Impulsen/sec. die volle Breite des Schreibstreifens ausgenutzt ist; der Vorschub betrug 1°/2 min, bisweilen 1°/4 min. Die Fehlergrenze der Mengenbestimmung dürfte für Cordierit, K-Feldspat und Mullit, wenn Mengen von 10–30% vorlagen, etwa ±2–5% betragen, bei der Quarzbestimmung ist die Fehlergrenze geringer. Durch eine grosse Zahl von Messungen wurde ein guter Mittelwert erhalten. Für die Bestimmung des Biotits wurden Eichpräparate von Mischungen aus Biotit und Quarz benutzt; während die relative Mengenänderung recht gut erfasst werden konnte, ist die Fehlergrenze der Absolutbestimmungen schwer abzuschätzen. Die Mengenänderung des Muskovits wurde durch Intensitätsvergleiche der (110)-Interferenz ermittelt.

Versuche zur Ermittlung der Gleichgewichtseinstellung

Um die Versuchsdauer festzustellen, welche bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichtes in unseren Versuchen benötigt wird, wurde der Ton C verschieden lange Zeiten bei jeweils gleichen Temperaturen behandelt. Es stellte sich dabei heraus, dass bei Temperaturen zwischen 540 und 650° nach einer Versuchsdauer von 6 Tagen zwar etwa die gleichen Mineralmengen *abgebaut* worden sind, wie nach einer Versuchsdauer von 14, 28 und 42 Tagen, aber die neugebildeten Minerale liegen nach nur 6-tägiger Versuchsdauer in geringerer Menge vor als nach längeren Versuchszeiten. Es hatten sich also bei etwa 600° nach 6-tägiger Versuchsdauer noch nicht alle Reaktionsgleichgewichte eingestellt, oder die neugebildeten Kriställchen waren noch so klein, dass ihre Menge röntgenographisch noch nicht vollständig bestimmt werden konnte (sub-X-ray-Grösse). Versuche dagegen, welche 14 Tage gelaufen waren, zeigen in den meisten Fällen quantitativ das gleiche Ergebnis wie nach Versuchszeiten von 28 bzw. 42 Tagen. Versuche bei höheren Temperaturen um 700–750° lehrten, dass dort nach 8 Tagen die Reaktionen voll abgelaufen waren. Die für die Gleichgewichtseinstellung benötigten Zeiten sind also unterschiedlich und müssen von Fall zu Fall festgestellt werden. Eine Versuchsdauer von 14–28 Tagen dürfte bei allen Versuchen ab 600° ausreichend sein. Bei tieferen Temperaturen jedoch werden die von uns angewandten Versuchszeiten in einigen Fällen noch zu kurz gewesen sein.

Bezüglich des Mechanismus der Metamorphose wurde aus jenen Versuchen erkannt, dass z.B. die ganze Menge des Biotits, welche mit den anderen Mineralarten bei einer bestimmten Temperatur im Reaktionsgleichgewicht steht, sich relativ schnell, nämlich nach 6–7 Tagen gebildet haben kann, während die dem Gleichgewicht entsprechende Menge des Cordierits zu ihrer Bildung etwa die doppelte Zeit benötigt, obgleich die für seine Kristallisation benötigten Komponenten schon in voller Menge nach 6-tägiger Versuchsdauer durch die Umkristallisation des Illits und den Abbau des Muskovits zur Verfügung standen; denn es ist nicht erkennbar, dass zwischen 6 und 14 Tagen etwa mehr Muskovit abgebaut worden wäre. Daraus kann geschlossen werden, dass ein erheblicher Teil der den Cordierit aufbauenden Komponenten zunächst eine gewisse Zeit in einer röntgenamorphen Form vorgelegen hat, bevor er bei der gleichen Temperatur vollständig zur Kristallisation herangezogen werden konnte. Dies ist vor allem bedingt durch die Keimbildungshäufigkeit, die nach den Ergebnissen unserer Versuche in dem gesamten Temperaturbereich, in welchem Cordierit und Biotit stabil sind, für Cordierit erheblich geringer ist als für Biotit. Deshalb sind auch nach längerer Versuchsdauer die Cordieritkristalle wesentlich grösser gewachsen als die Biotite.

Auch andere Beobachtungen führten zu der Überzeugung, dass entweder ein erheblicher Teil der durch den Abbau von Mineralen freigewordenen Komponenten in einer röntgenamorphen Form vorliegen kann, der erst nach längerer Versuchsdauer oder bei höherer Temperatur in Kristalle eingebaut wird, oder aber dass sich zunächst nur Kriställchen von sub-X-ray-Grösse bilden, die erst bei höherer Temperatur zu röntgenographisch nachweisbaren Kristallgrössen gewachsen sind. So wurde z.B. bei einem illitreichen Ton, der 10% $CaCO_3$ enthielt, festgestellt, dass nach jeweils 14-tägiger Versuchsdauer die *maximale* Menge des aus Komponenten des Illits bildbaren Biotits erst bei ca. 675° vorlag, dass aber der Illit-Muskovit bereits bei 475° vollständig abgebaut war. Dieses Beispiel ist besonders deutlich und möglicherweise extrem, aber auch sonst beobachtet man, dass die maximale Kristallmenge einer Phase erst bei einer Temperatur gebildet wird, die etwas höher liegt als diejenige Temperatur, bei der durch Abbau anderer Minerale die gesamte Menge der benötigten Komponenten zur Verfügung gestellt ist. Wahrscheinlich werden nach wesentlich längeren Versuchszeiten auch hier die ganzen Mengen röntgenographisch nachweisbar sein. Dies wäre bei der Interpretation der graphisch in Abb. 1, 4 und 5 dargestellten Versuchsergebnisse so zu berücksichtigen, dass dann, wenn eine Phasenneubildung einsetzt, wie z.B. Pyrophyllit → Quarz + Sillimanit-Mullit bei etwa 525° (siehe Fig. 1), nicht nur die die Menge darstellende Kurve des Quarzes sondern auch die des Sillimanit-Mullits bis zum maximal bildbaren Mengenwert vertikal aufsteigt.

Experimentelle Metamorphose an kalkfreien Tonen

(1) *Kaolinitreicher Ton.* Der Ton A enthält 50–55 Gew-% Kaolinit, welcher ein wenig die Anzeichen des fire-clay minerals zeigt; ausserdem besteht der Ton zu 35–30% aus Illit (vergl. S), 15% Quarz, Spuren von 1–2 μ langen Rutilnädelchen und Spuren von Erz, FeS_2. Die Ergebnisse der Metamorphose unter 2000 Atm H_2O-Druck sind in Abhängigkeit von der Temperatur unter Berücksichtigung der Mineralmengen in Abb. 1 dargestellt.

Bei 415° C war der grösste Teil des Kaolinits noch erhalten, bei 425° dagegen war er vollständig abgebaut. Nach Roy und Osborn (1954) liegt die obere Stabilitätsgrenze des reinen Kaolinits bei 405° und 680 Atm und bei etwa 415° und 1700 Atm. Auch in dem von uns untersuchten polynären System des Tons A liegt die obere Stabilitätsgrenze des Kaolinits bei 415°–420° unter 2000 Atm H_2O-Druck und ist somit dieselbe wie im "reinen" System. Wir werden jedoch später sehen, dass in polynären Systemen die obere Stabilitätsgrenze eines Minerals meistens niedriger, z.T. sogar erheblich niedriger liegt als im "reinen" System.

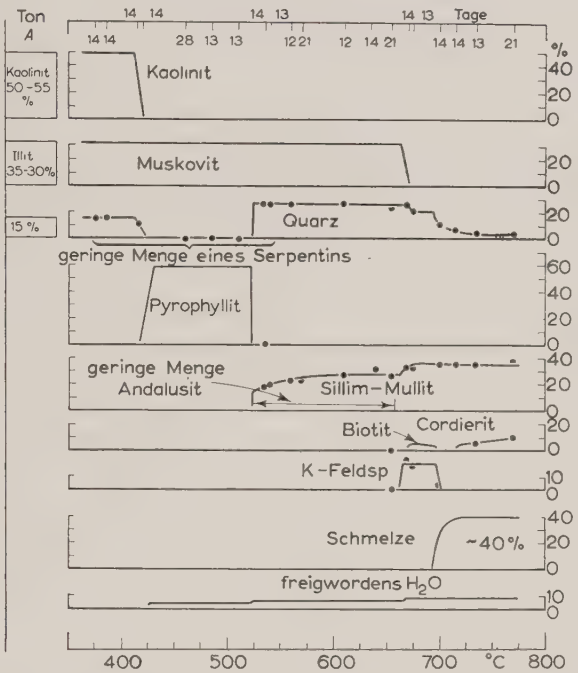


Abb. 1. Mineralumwandlungen bei der Metamorphose eines kaolinitreichen Illit-Quarz Tons (Ton A) unter 2000 Atm HtO-Druck. Die Zahlen an der obersten horizontalen Geraden geben die Versuchsdauer (in Tagen) an; die zugehorigen Temperaturen sind auf der unten angebrachten Skala abzulesen. Die Ordnaten geben die Mengen der Minerale in Gew-% an; Abstand zweier Teilstriche = 10%.

Ein Unterschied zu den bisherigen Versuchen ist folgender: Roy und Osborn haben bei der hydrothermalen Zersetzung des Kaolinits unter 680 Atm H_2O-Druck zunächst, d.h. vor Bildung der möglichen Menge an Pyrophyllit eine wahrscheinlich metastabile wasserhaltige Phase beobachtet, welche Al_2O_3 und SiO_2 im Molverhältnis 1 : 1 enthält und von jenen Autoren als Hydralsit bezeichnet wurde. Diese Phase ist in keinem unserer Versuche festgestellt worden, Das ist umso bemerkenswerter, als die Menge des von jenen Autoren gefundenen Hydralsits sehr erheblich ist. Es ist anzunehmen, dass infolge des in unseren Versuchen höheren Druckes von 2000 Atm oder aber durch die Gegenwart anderer Komponenten jene metastabile Hydralsitbildung unterblieben ist. In unseren Experimenten tritt nach dem Zerfall des Kaolinits nur *Pyrophyllit* auf, welcher bei 420° etwa 15%, bei 425° etwa 30% und bei 460° etwa 60% ausmacht. Seine stärksten Interferenzen liegen

bei $d = 9{\cdot}36$; $4{\cdot}63$ und $3{\cdot}07$ Å; die Netzebenenabstände sind ein wenig grösser als die in der Literatur angegebenen Werte. Im Elektronenmikroskop erkennt man deutlich einzelne dünne Blättchen, die oft zu leistenförmigen Blättachen auswachsen, auch grössere schuppige Aggregate und unter dem Mikroskop z.Tl. radialstrahlige Nädelchen oder Leistchen werden beobachtet.

Während eine Änderung der im Ausgangston befindlichen Menge des Glimmers sich nicht nachweisen lässt, hat sich die Menge des im Ton vorhandenen Quarzes von 15% auf 12% bei 415; verringert und ist bei 425° ast völlig verschwunden. Es hat also bei 415°–420° eine Reaktion eingesetzt, bei der aus Kaolinit + Quarz sich Pyrophyllit gebildet hat, was folgendermassen dargestellt werden kann.

$$\underset{\text{Kaolinit}}{Al_2[(OH)_4|Si_2O_5]} + \underset{\text{Quarz}}{2SiO_2} = \underset{\text{Pyrophyllit}}{Al_2[(OH)_2|Si_4O_{10}]} + H_2O \qquad (1)$$

Da jedoch die im Ton vorhandene Menge des Quarzes nur beinahe aber nicht ganz ausreicht, um die Reaktion (1) vollständig ablaufen zu lassen, muss auch noch an folgende Reaktion (2) gedacht werden, bei der Al_2O_3 entstehen würde:

$$\underset{\text{Kaolinit}}{2Al_2[(OH)_4|Si_2O_5]} = \underset{\text{Pyrophyllit}}{Al_2[(OH)_2|Si_4O_{10}]} + Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (2)$$

Man hätte vielleicht bei dieser Reaktion zunächst auch an die Bildung von Hydrargillit, Diaspor oder Boehmit denken können, aber diese Phasen sind nach Roy und Osborn (1954) oberhalb 400° nicht mehr stabil; es tritt dann nur noch α-Al_2O_3, Korund, auf. Es wurde auch keine jener (OH)-haltigen Kristallarten in unseren Versuchen festgestellt; während die stärkste Linie des Korunds bei $d = 2{\cdot}08$ Å sehr schwach und diffus auf Guinier-Aufnahmen beobachtet werden konnte. Da jedoch nur diese eine Interferenz festgestellt werden konnte, ist der Nachweis des Korunds nicht völlig gesichert.

Auf Grund der Mengen des Kaolinits und des Quarzes wurde berechnet, dass sich nur 2·5 Gew-% Korund hätten bilden können. Die Menge des gebildeten Pyrophyllits wurde zu etwa 60 Gew-% berechnet, was mit der röntgenographischen Bestimmung in der bei 460° behandelten Probe übereinstimmt. Als Menge des bei den Reaktionen freigewordenen H_2O ergeben sich 3·5 Gew-%, der Rest wird fast vollständig von dem erhalten gebliebenen Glimmer des Tons bestritten und von einer geringen Menge eines möglicherweise Al-haltigen Serpentins, der bis 550° stabil bleibt. Der im Ausgangston bereits vorhandene Rutil (ca. 1·5%) bleibt bei allen Versuchstemperaturen erhalten, er scheint jedoch schon bei der niedrigsten Versuchstemperatur eine Sammelkristallisation durchzumachen, denn die allein beobachtete stärkste Interferenz bei 3·25 Å ist schärfer geworden.

Es wurde nun der Frage nachgegangen, ob sich der Illit des Tons A bei jenen relativ niedrigen Temperaturen um 400° verändert hat. Elektronenmikroskopisch wurde nämlich bei dem Illit der hydrothermal behandelten illitreichen Tone B und C festgestellt, dass statt der sehr kleinen, dünnen und unregelmässig begrenzten Illitblättchen nunmehr wesentlich grössere Blättchen mit oft sehr guter kristallographischer Begrenzung vorliegen. Später wird ausführlicher darauf eingegangen. Es hat also eine Umkristallisation des Glimmers stattgefunden. Dann ist es auch möglich, dass das Mg und Fe des Illits nicht wieder in die Struktur mit eingebaut worden sind, so dass ein Muskovit gebildet sein könnte, der rechnerisch (wie bei

dem Ton B und C) gegenüber der idealen Zusammensetzung noch einen Unterschuss an K hätte, was ja auch in der Natur oft beobachtet ist. Es scheint also möglich, dass Illit unter Freigabe von Mg und Fe zu Muskovit bei jenen Temperaturen von mindestens 400° rekristallisiert ist, womit—unter weiterer Berücksichtigung einer Stresskomponente—die Bildung von pyrophyllitführenden Sericit—oder Muskovitschiefern aus Kaolinit-Illit-Quarz-Tonen experimentell verständlich würde. Solche Schiefer, bestehend aus Pyrophyllit, Sericit, Quarz und etwas Karbonaten sind neuerdings aus Jugoslawien von Barić und Tajder (1954–55) beschrieben worden; sie sollten (unter Voraussetzung, dass H_2O im Überschuss zur Verfügung stand) zwischen 410° und 520° C entstanden sein.

Die angeführte Möglichkeit, dass auch bei der Umkristallisation des Illits des Tons A Mg und Fe freigeworden sind, erhält eine grosse Wahrscheinlichkeit durch die elektronenmikroskopische Beobachtung von einigen asbestförmigen Fasern und Faserbündeln, welche als ein Faserserpentin angesprochen werden. Denn eine gut texturierte Zählrohr-Goniometeraufnahme der bei 460° behandelten Probe lässt deutlich Interferenzen bei $d = 7{\cdot}08$ und $3{\cdot}53$ erkennen, während die Interferenzen des Kaolinits bei $d = 7{\cdot}15$ und $3{\cdot}57$ Å schon bei niedrigen Temperaturen verschwunden waren. Eine 14 Å Linie ist nicht vorhanden, so dass das Mineral keine Chloritstruktur sondern eine kaolinitähnliche Struktur haben muss. Da die im Gestein vorhandene Menge an (Mg, Fe)O jedoch nur sehr gering ist, können sich höchstens etwa 3% eines Serpentins gebildet haben, was auch im Einklang mit der spärlichen Beobachtung jener Fasern im Elektronenmikroskop ist. Der Serpentin wurde bis herauf zu 550° beobachtet.

Ausser den Phasen Pyrophyllit, Muskovit, Serpentin, Korund (?) und den erhalten gebliebenen geringen Mengen Rutil konnten keine weiteren Kristallarten in der bei 460° behandelten Probe diagnostiziert werden; es wurden aber folgende sehr schwache Interferenzen auf Guinier-Aufnahmen beobachtet, welche noch nicht mit Sicherheit zugeordnet werden konnten: $d = 4{\cdot}31$, $4{\cdot}11$ und $1{\cdot}548$ Å.

Bei 510° ist—wie Abb. 1 zeigt—noch die ganze Menge des Pyrophyllits erhalten, aber bei 535° ist sie vollständig verschwunden. Pyrophyllit ist bei $522 \pm 10°$ in dem hier vorliegenden Mineralgemenge abgebaut worden; also ganz sicher unterhalb der von Roy und Osborn im System Al_2O_3-SiO_2-H_2O für Pyrophyllit bestimmten oberen Stabilitsgrenze von 575° (bei 680 Atm). Es haben sich aus dem Pyrophyllit bereits bei 535° erhebliche Mengen von Quarz (26 Gew-%) und von einer Phase gebildet, die sich als ein Glied der *Sillimanit-Mullit*-Mischkristallreihe herausstellte. Die Reaktion kann durch Gleichung (3a) für die Bildung des Sillimanit-Anteils und durch Gleichung (3b) für die Bildung des Mullitanteils im Sillimanit-Mullit-Mischkristall beschrieben werden; in unseren Versuchen beträgt die nach diesen Gleichungen gebildete Menge des Sillimanit-Mullits 27 ± 3 Gew-%, bezogen auf die H_2O^--freie Probe. In diesem Umwandlungsstadium sind gegenüber dem Ausgangston insgesamt 6 Gew-% H_2O freigeworden, welches im Kaolinit bzw. Pyrophyllit als OH gebunden war.

$$\underset{\text{Pyrophyllit}}{Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O} \rightarrow \underset{\text{Sillimanit}}{Al_2O_3{\cdot}SiO_2} + \underset{\text{Quarz}}{3SiO_2} + H_2O \qquad (3a)$$

$$\underset{\text{Pyrophyllit}}{3(Al_2O_3{\cdot}4SiO_2{\cdot}H_2O)} \rightarrow \underset{\text{Mullit}}{3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2} + \underset{\text{Quarz}}{10SiO_2} + 3H_2O \qquad (3b)$$

Es ist bekannt, dass die röntgenographischen Pulveraufnahmen von Sillimanit und Mullit sehr ähnlich sind, aber eine sichere Unterscheidung ist dennoch möglich, wenn man eine stark auflösende Kammer verwendet; z.B, Scholze (1955). So gelang es Kennedy (1955) sogar, eine Mischkristallreihe zwischen den beiden Endgliedern nachzuweisen. Eigene Guinier-Aufnahmen (Kammerdurchmesser 114·6 mm) mit kristallreflektierter monochromatischer $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung ergaben die in Tabelle 2 aufgeführten Glanzwinkel, welche für eine Diagnostizierung geeignet sind. In der Tabelle sind die gemessenen 4θ-Werte angegeben. Es

Tabelle 2

4θ-Werte bei $CuK_{\alpha 1}$-Strahlung

Nr.	Sillimanit		Mullite α		Mullite β	unsere Kristalle
1	*st*	$121{\cdot}9_0$	*st*	$121{\cdot}4_0$	$121{\cdot}1_8$	$121{\cdot}6_0$ *st*
2	*mst*	$109{\cdot}0_5$	*m*	$108{\cdot}1_8$	$107{\cdot}7_8$	$108{\cdot}5_0$ *mst*
3	*m*	$108{\cdot}2_3$	*m*	$107{\cdot}6_8$	$107{\cdot}4_5$	$107{\cdot}8_4$ *m*
4	*m*	$107{\cdot}3_0$	*m*	$106{\cdot}9_4$	$106{\cdot}8_6$	$106{\cdot}9_8$ *m*
5	*m*	$99{\cdot}4_3$	*m*	$98{\cdot}9_5$	$98{\cdot}6_6$	$98{\cdot}9_7$ *m*
6	*m*	$97{\cdot}2_5$	*m*	$96{\cdot}3_5$	$95{\cdot}9_6$	$96{\cdot}7_1$ *m*
7	*st*+	$52{\cdot}8_9$	*st*+	$52{\cdot}5_8$	$52{\cdot}4_0$	$52{\cdot}6_8$ *st*+
8	*st*	$52{\cdot}1_5$	*st*	$51{\cdot}9_7$	$51{\cdot}9_4$	$52{\cdot}0_3$ *st*

Intensitäten: st = stark, mst = mittel-stark, m = mittel. Der mögliche Messfehler der 4θ-Werte beträgt $\pm 0{\cdot}03$.

Die Bezeichnung der Mullite erfolgte nach Rooksby und Patridge (1939); Herrn Dr. Rooksby danke ich für Probematerial des β-Mullits und eines dem α-Mullit sehr nahe stehenden Mullits, der in der Tabelle mit "α-Mullit" bezeichnet worden ist.

α-Mullit hat die Zusammensetzung $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$.

β-Mullit enthält gegenüber α-Mullit erheblich mehr Al_2O_3 und kann die Zusammensetzung $2Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ erreichen.

Ein γ-Mullit, der nach den genannten Autoren durch Aufnahme von geringen Mengen TiO_2 und Fe_2O_3 in α-Mullit entsteht, stand für unsere Untersuchungen leider nicht zur Verfügung.

Der Sillimanit ist von Haberndorf bei Reichenbach.

wurden den Proben Quarz beigemischt, um als Eichpunkte die Lage der (21·1)- und (11·2)- und (10·1)-Interferenzen des Quarzes benutzen zu können, ihre Werte für 4θ betragen 119·93°; 100·28°; 53·28°.

Man erkennt, dass die Glanzwinkel unserer bei der Metamorphose entstandenen Kristalle zwischen denen des Sillimanits und denen der verschiedenen Mullite liegen, was kennzeichnend für einen Mischkristall ist. Weiterhin wurde festgestellt, dass die aufgeführten Interferenzen 2, 3 und 4 bei den Mulliten fast gleiche Intensitäten haben, während beim Sillimanit die Interferenz Nr. 2 deutlich intensiver ist. Das ist auch der Fall bei unseren experimentell gebildeten Kristallen. Aus jenem Sachverhalt darf gefolgert werden, dass bei der experimentellen Metamorphose des

kaolinitreichen Tons A Mischkristalle der Reihe Sillimanit-Mullit entstanden sind, jedenfalls kein Mullit. Diese Feststellung wird ferner gestützt durch die Versuche KENNEDYS (1955), bei denen unter 2000 Atm H_2O-Druck und bei 600° aus reinem Pyrophyllit ein Sillimanit-Mullit-Mischkristall mit etwa 2/3 Sillimanit und 1/3 Mullit entsteht. Es wäre interessant festzustellen, ob manche Sillimanite in der Natur eventuell solche Mischkristalle sind.

Auf das Auftreten von *Andalusit* wurde bei unseren Versuchen besonders geachtet, weil D. M. ROY (1954) nachgewiesen hatte, dass aus einem Kaolin bei 2000 Atm H_2O-Druck und 575° in 5 Tagen neben "Mullit" auch Andalusit entstand, ohne dass es notwendig war, Impfkristalle von Andalusit beizugeben. In unseren Versuchen wurde nun festgestellt, dass im Temperaturbereich von 530–655°, die drei stärksten Linien des Andalusits bei 5·56; 2·78 und 2·47 mit schwacher Intensität auftreten (2·78 Å ist am stärksten von den drei Linien; die ebenfalls starke Linie bei $s = 4{\cdot}56$ Å liegt Zn nahe einer Muskovit-Linie, so dass sie nicht erkannt werden konnte.) Da diese Interferenzen keiner der ausserdem vorhandenen Kristallarten angehören, ist der Nachweis einer allerdings nur geringen Menge Andalusit in dem angegebenen Temperaturbereich wohl sicher. Es ist denkbar, dass Andalusit noch metastabil bei unseren Versuchsbedingungen gebildet worden ist und dass vielleicht noch höhere Drucke in dem angegebenen Temperaturberich notwendig sind, um Andalusit als alleinige stabile Phase entstehen zu lassen, was von ROY und ROY (1955) vermutet wird. COES (zitiert von ROY und TUTTLE, 1956) hat aus Kaolinit in Gegenwart von Na-Salzen bei 20.000–30.000 Atm und im Bereich von 600–900°C Andalusit erhalten.

Die Menge des Muskovits bleibt bis 665° erhalten, nimmt dann ab und ist bei 675°C vollständig verschwunden. Dafür setzt aber ab ca 670° die Bildung einer geringen Menge von *Biotit* ein, und bei 670° hat sich auch *Alkalifeldspat* gebildet; siehe Abb. 1. Bei 700° ist der Biotit wieder abgebaut, und es bildet sich an seiner Stelle bei 715° *Cordierit*. Um jene Temperatur aber nimmt auch die Menge des Quarzes stark ab und zwar wesentlich stärker als es dem SiO_2-Verbrauch für die Cordieritbildung entspricht, und auch der Alkalifeldspat verschwindet. Hier, also um 700°, beginnt offenbar sich eine Alkalifeldspat-Quarz-*Schmelze* zu bilden; die Proben sind sehr deutlich verhärtet. Die bei 770° behandelte Probe ist so fest verbacken, dass sie nicht mehr mit einer Nadel ritzbar ist. Die Probe zeigt glasig glänzende Bruchflächen, ist stellenweise von einer Glashaut überzogen und hat auf ihrer Oberfläche Glaskügelchen von 30–40 μ ϕ wie sie das Foto der Abb. 2 zeigt. Die Brechzahl des ungeglühten Glases beträgt $n = 1{\cdot}492$. Entsprechend unseren Versuchen besteht die Schmelze aus K-reichem Alkalifeldspat und Quarz. Ihre maximale Menge beträgt etwa 40 Gew-%, welche auf die Menge des bei 105° getrockneten Kaolinit-Illit-Quarz-Tons A bezogen ist.

Bei diesem hohen Grade der Metamorphose ist das gesamte Hydroxyl der Tonminerale als 8 Gew-% Wasser freigeworden, aber etwa 2% H_2O dürften in der entstandenen Schmelzmenge gelöst sein, so dass 6 Gew-% Wasser unter dem Druck von 2000 Atm wirklich freigeworden sind. Die Mengen an freigewordenem H_2O, die aus den beobachteten Umwandlungen berechnet worden sind, sind ebenfalls in Abb. 1 dargestellt.

Leider war es nicht möglich, die zum Glas erstarrte Schmelze für eine chemische

Analyse zu separieren. Aber es kann die Zusammensetzung der Schmelze annähernd indirekt ermittelt werden, vor allem wenn man nur das hier besonders interessierende Verhältnis der Komponenten Quarz, Albit und Kalifeldspat bestimmen will: Ausgehend von der chemischen Analyse des Tons wird berechnet, wieviel Cordierit, Sillimanit-Mullit (bei Annahme eines Mischkristalles 1 : 1), Kalifeldspat, Albit und Quarz sich bilden können.* Da aller Feldspat und aller Quarz bis auf 4 Gew-%, die röntgenographisch bestimmt worden sind, in die Schmelze eingegangen sind, ergibt sich für die Zusammensetzung der Schmelze das Verhältnis 44 Gew-% Quarz, 49 Gew-% Kalifeldspat und 7 Gew-% Albit.

Diese Zusammensetzung liegt recht nahe der für 2000 Atm H_2O-Druck im System Quarz-Kalifeldspat-Albit von Tuttle und Bowen (Bowen, 1954) bestimmten kotektischen Linie, womit die Erwartung erfüllt ist. Wir werden auch bei der Behandlung illitreicher Tone feststellen, dass die dort gebildete anatektische Schmelze sehr nahe der kotektischen Linie liegt (siehe S. S8).

Umkristallisation des Illits

Bevor an illitreichen Tonen die experimentelle Metamorphose in Einzelheiten besprochen wird, sollen Beobachtungen mitgeteilt werden, die eine Umkristallisation des Illits der Tone beweisen.

Mit steigender Temperatur werden vor allem bei Versuchen mit den illitreichen Tonen B und C Veränderungen an Interferenzen des Illits beobachtet. Da der Ton B am meisten Illit enthält, werden die Veränderungen bei Experimenten mit dem Ton B hier beschrieben.

Die (002)-Interferenz hat sich nach hydrothermaler Behandlung bei 420° und 460° (der jeweils niedrigsten Versuchstemperatur des Tons C bzw. B) geschärft und fast doppelt so grosse Intensität angenommen; bei 525° war eine weitere Schärfung der Interferenz unter geringer weiterer Intensitätserhöhung eingetreten. Bei höheren Temperaturen wird die Interferenz durch Biotit überlagert, so dass hier keine weiteren Beobachtungen mehr möglich sind, aber das Verhalten der nicht mit Biotit koinzidierenden (004)-Interferenz bei 4·98 Å lässt eine vollständigere Beobachtung zu. Während im unbehandelten Ton die Interferenz nur gerade diffus angedeutet ist, tritt sie um 400° deutlich auf und wird intensiver und schärfer bis etwa 620°. Bei noch höherer Temperatur, z.B. 650°, ist wegen erheblichen Abbaus des Glimmers die Intensität stark erniedrigt. Der deutlichste Schritt der Änderung von Linienbreite und Intensität der (002)- und (004)-Interferenzen liegt zwischen dem Ausgangszustand und der jeweils niedrigsten Versuchstemperatur, welche bisher um 440° lag. Veränderungen der (006)-Interferenz sind wegen der Koinzidenz mit Quarz nicht feststellbar, aber die (008)-Interferenz, welche beim Illit des Tons nicht vorhanden ist, ist bei 460° beobachtbar und auch die (0.0.10) hat ihre Intensität etwas erhöht und ihre Lage um 0·005 Å vergrössert.

* Ein Vergleich der berechneten und beobachteten Mengen von Cordierit und Sillimanit-Mullit in der bei 770° behandelten Probe ist zufriedenstellend. Es wurden 9 Gew-% Cordierit berechnet, und die gleiche Menge wurde ebenfalls röntgenographisch und durch Integration der Oberfläche der Probe mit dem Point-Counter bestimmt; die Kristalle liegen als Durchdringungsdrillinge vor mit 40–65 μ Durchmesser und 20–65 μ Dicke. Die Menge des Sillimanit-Mullits wurde zu 33 Gew-% berechnet; gefunden wurden röntgenographisch 35%, wobei die Menge auf die gesamte Probe, also einschliesslich der 8% H_2O- bezogen worden ist. Ausserdem wurden noch 4% Quarz, etwa 1% Hämatit (etwa 10 μ gross, blättchenförmiger und kurzprismatischer Habitus) und etwa 1% Rutilnadeln, welche bis zu 300 μ lang waren, gefunden.

Abb. 2. 30–60 μ grosse Glastropfen an einer herauspräparierten Rutil-Nadel.
Versuch Ton A bei 770° 21 Tage.

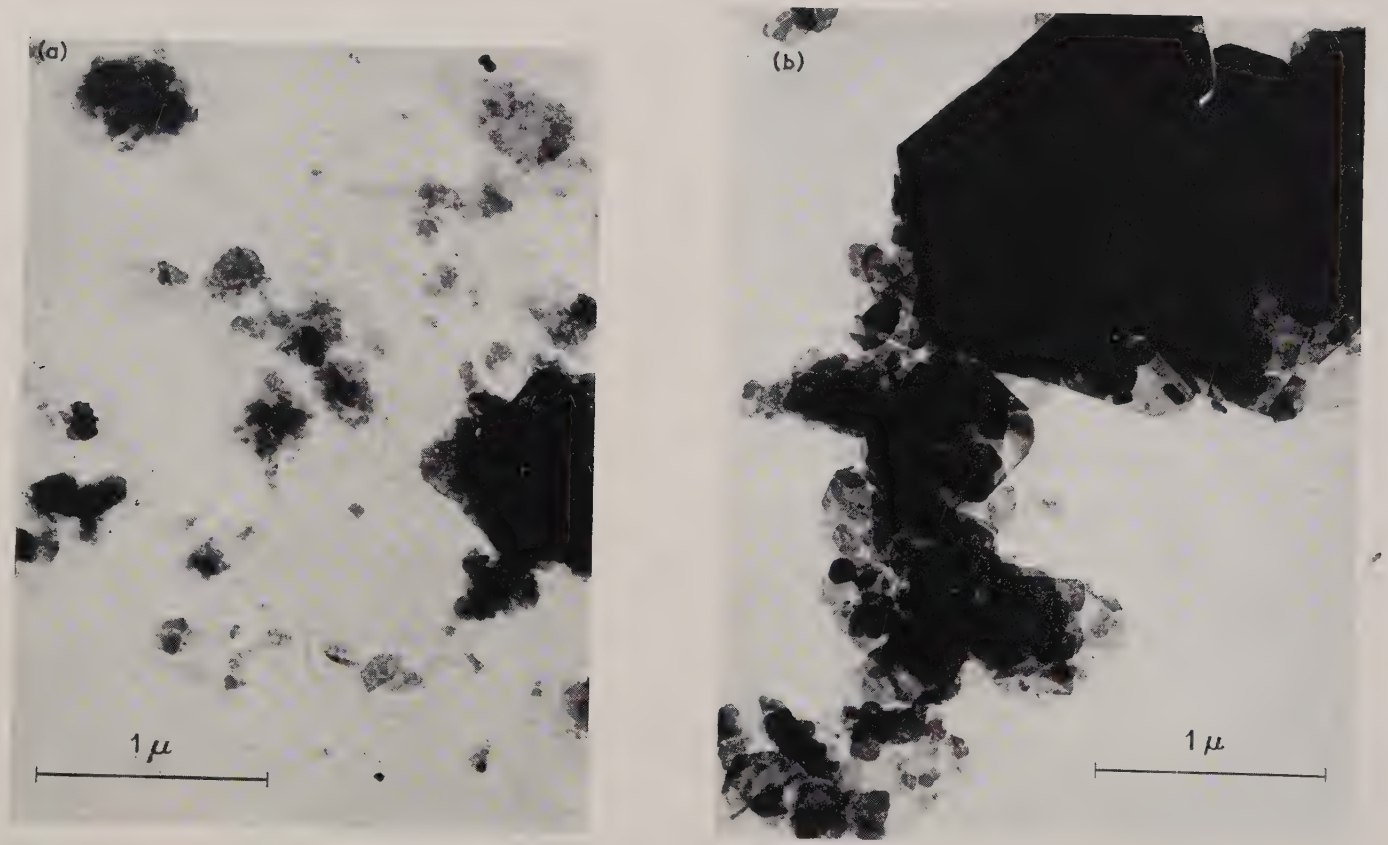


Abb. 3. Illit vor (a) und nach (b) hydrothermaler Behandlung bei 500°C; Illit-Ton C.

Die Nicht-Basisinterferenzen (110) und ($20\bar{2}$) haben bei 460° ihrer Intensität ein wenig vermindert (möglicherweise wegen nicht völlig ausgeschlossener Textur des Präparates), bis 525° bleibt (110) unverändert, um dann allerdings infolge des beginnenden Abbaus des Glimmers mit steigender Temperatur weiterhin an Intensität zu verlieren. Die ($20\bar{2}$)-Interferenz bleibt bis ca. 560° unverändert und erst bei höheren Temperaturen spiegelt sich auch in ihrer Intensitätsabnahme der Abbau des Glimmers wider.

Die beschriebene Beobachtung, dass um 400° und in noch stärkerem Masse bis etwa 600° (trotz teilweisem Abbau des dioktaedrischen Glimmers) die Basisinterferenzen intensiver und schärfer als im Illit des unbehandelten Tons sind, kann verschiedene Gründe haben. Am nächstliegenden ist es, die Verschärfung der Interferenzlinien durch eine Umkristallisation der äusserst dünnen Illit-Blättchen zu Blättchen grösserer Dicke zu erklären. Dies lässt sich elektronenmikroskopisch unmittelbar bestätigen. Ein Vergleich der Aufnahmen der Abb. 3a und 3b zeigt die Umkristallisation zu wesentlich dickeren und grösseren Kristallen. Damit erklärt sich auch die weitere röntgenographische Beobachtung, dass vor allem die Interferenzen bei 2·56 und 2·59 Å, welche beim Illit diffus in einander laufen, nach hydrothermaler Behandlung um 400° sehr deutlich getrennt sind, die Diffusität der Linien ist also (fast) beseitigt.

Nachdem eine Umkristallisation des Glimmers nachgewiesen ist, erhebt sich die Frage, ob der Illit nur eine Sammelkristallisation durchgemacht hat oder ob unter Ausscheidung der Mg, Fe-Komponenten und überschüssigem SiO_2 sich Muskovit gebildet hat. Das Auftreten bzw. die Verstärkung einiger Linien, die beim Illit nicht bzw. schwächer vorhanden sind, scheint für Muskovitkristallisation zu sprechen; der Beweis für eine Muskovitbildung wird durch folgende Beobachtungen geliefert.

Bei den illitreichen Tonen B und C wird bereits bei den niedrigsten Versuchstemperaturen um 400° eine Vergrösserung der Quarzmenge um 8–9 Gew-% festgestellt. Muskovit ist wegen eines grösseren Ersatzes des Si durch Al ärmer an SiO_2 als Illit; infolgedessen wird bei Muskovitbildung aus Illit SiO_2 frei, welches als Quarz kristallisiert. Der Ton B enthält etwa 70 Gew-% Illit, durch seine Umkristallisation haben sich etwa 50% Muskovit und 9% Quarz gebildet. Als Rest muss ein Mg, Fe-Silikat erwartet werden, also Chlorit oder Serpentin. Letzteres Mineral wurde in Versuchen mit dem Ton A bis 550° beobachtet, während die Bildung von Chlorit in Versuchen mit Ton C von 400° bis etwa 550° und in Versuchen mit Ton B bis 525° nachgewiesen wurde.

Die Menge des Chlorits ist bei den Versuchen mit dem Ton C grösser als bei denjenigen mit Ton B. Der Grund dürfte nicht nur in einer etwas grösseren MgO-Menge des Tons C sondern vor allem wohl darin liegen, dass der Ton C bereits vor der Metamorphose in seinem Mineralgemenge wenige Prozente an Chlorit enthielt; es waren also Kristallisationskeime vorhanden gewesen, so dass in der zur Verfügung stehenden Versuchszeit die ganze bildbare Menge von etwa 10 Gew-% Chlorit kristallisieren konnte, während in der Versuchsreihe mit dem Ton B die röntgenographisch nachweisbare Menge des Chlorits kleiner als 7 Gew-% ist, d.h. kleiner als die Menge, die sich auf Grund der chemischen Zusammensetzung bilden könnte.

Oberhalb etwa 525° gehen die Mg-Fe-Komponenten in den sich bildenden Biotit

und Cordierit, daneben liegt aber auch noch Muskovit vor. Dieser Muskovit kann kein Mg, Fe wie der Illit des Ausgangsmaterials erhalten, weil die gesamte Menge jener Komponenten benötigt worden ist, um die nachgewiesenen Mengen an Biotit und Cordierit aufzubauen.

Es besteht also nach den vorgebrachten Beobachtungen kein Zweifel, dass um 400°, sehr wahrscheinlich schon bei tieferen Temperaturen, Illit zu Muskovit umkristallisiert, wobei Quarz und Chlorit oder Serpentin gebildet werden. Die Bildung von Phylliten aus illitreichen Tonen kann so verstanden werden.

Illitreiche Tone

Zwei illitreiche Tone, der Ton B mit 70–75% Illit, 20% Quarz und Spuren von Kaolinit und der Ton C mit etwa 60% Illit, 24% Quarz, 5–10% Kaolinit und Spuren von Chlorit und Montmorillonit sind typisch für eine grosse Anzahl kalkfreier Tone. Sie werden in der Grobkeramik für Ziegel- und Steinzeugprodukte verwendet. Die selteneren feuerfesten Tone dagegen enthalten neben Illit erhebliche, bisweilen überwiegende Mengen an Mineralen der Kaolinitgruppe. Ihre Metamorphose wurde bereits am Ton A besprochen. Wir betrachten nun näher die Metamorphose der illitreichen Tone B und C.

Ton B. Der Ton B ist ein Illit-Ton von Fithian. Schon bei niedrigen Temperaturen, bestimmt bei 400°C, ist Illit zu Muskovit + Quarz + Chlorit umkristallisiert. Erst oberhalb etwa 520° (unter 2000 Atm H_2O-Druck) wird etwas Biotit gebildet und bei 550°–560° ist eine Reaktion nachweisbar, bei der aus Chlorit + Muskovit die Minerale Biotit + Cordierit + H_2O gebildet werden (Abb. 4). Wenn relativ viel Biotit und wenig Cordierit gebildet wird, dann entsteht ausserdem etwas Quarz; bei einem umgekehrten Verhältnis Biotit/Cordierit wird etwas Quarz verbraucht. Eine mögliche Reaktionsgleichung ist folgende:

$$\underset{\text{Chlorit}}{(Mg,Fe)_5Al[(OH)_8|AlSi_3O_{10}]} + \underset{\text{Muskovit}}{KAl_2[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]} + \underset{\text{Quarz}}{2SiO_2} \rightarrow$$

$$\underset{\text{Biotit}}{K(Mg, Fe)_3[(OH)_2|AlSi_3O_{10}]} + \underset{\text{Cordierit}}{(Mg, Fe)_2Al_3[AlSi_5O_{18}]} + 4H_2O$$

Wegen der nur geringen Mengen an Mg, Fe sind die Mengen an neugebildetem Biotit und Cordierit nicht gross und ein noch erheblicher Teie an Muskovit bleibt in Gemeinschaft mit jenen Mineralen erhalten: Cordierit-Biotit-Muskovit-Quarz-Schiefer.

Aus der Analyse des Tons B kann man für den Illit des Tons folgende, recht plausible Zusammensetzung

$$K_{0,7}(Al, Fe^{\cdots})_{1,74}\,(Mg, Fe)_{0,39}[(OH)_2|Si_{3,3}Al_{0,7}O_{10}]$$

in einer Menge von 70 Gew-% berechnen. Wenn sich aus ihm über den schon vorher beschriebenen Schritt der Muskovit-Quarz- und Chloritbildung nun oberhalb etwa 550° Biotit und Cordierit bilden, dann berechnet man, dass zu einer beobachteten Cordieritmenge von 6 Gew-% sich 7 Gew-% Biotit gebildet haben müssen; die Muskovitmenge beträgt dann 42%; die durch Umkristallisation des Illits gebildete Quarzmenge von etwa 10% bleibt fast ganz erhalten. Die Versuche um 600° bestätigen gut die Berechnungen.

Wenn nun oberhalb etwa 640° der Biotit wieder allmählich abgebaut wird und mehr Cordierit gebildet wird, dann nimmt auch die Muskovitmenge stärker ab, um schliesslich vollständig verbraucht zu werden. Es beginnt bei etwa 650°–660° folgende Reaktion, die in unseren Versuchen bei 670° beendet ist:

$$\text{Muskovit} + \text{Biotit} + \text{Quarz} \rightarrow \text{Cordierit} + \text{Sillimanit-Mullit} + \text{K-Feldspat} + H_2O$$

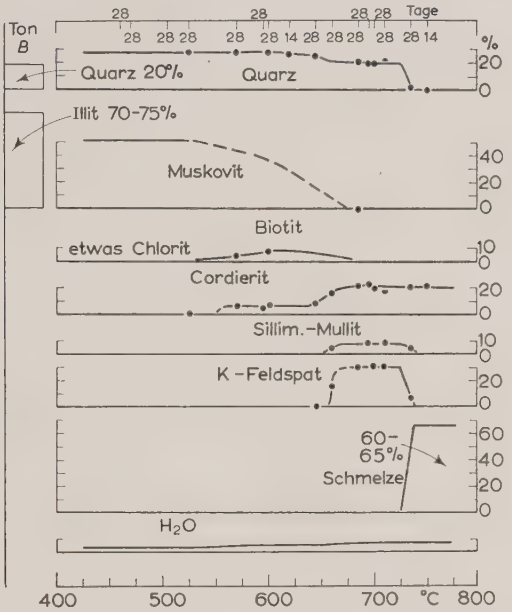


Abb. 4. Mineralumwandlungen bei der Metamorphose eines Illit-Quarz-Tons (Ton B) unter 2000 Atm H_2O-Druck.

Die Menge des Cordierits hat sich nun auf 21 Gew-% vergrössert, Quarz hat auf 20% abgenommen, Sillimanit-Mullit bestreitet etwa 10 Gew-% und der K-Feldspat, der etwas Albit-Komponente anthält, liegt in einer Menge von etwa 25–30% vor; ausserdem wurden röntgenographisch etwas Plagioklas und Spuren von Hämatit (möglicherweise Hämatit-Ilmenit-Mischkristalle) beobachtet. Das gesamte H_2O des Ausgangstons in Höhe von 7 Gew-% ist natürlich bei diesem hohen Grade der Metamorphose freigeworden.

Oberhalb etwa 725° beginnt sich eine *Teilschmelze* zu bilden, die bereits bei 735°–740° ihre maximale Menge erreicht hat und aus dem gesamten Alkalifeldspat, Plagioklas, Quarz und den geringen Mengen an Sillimanit-Mullit besteht. Als Minerale sind nur die 21 Gew-% Cordierit in der Schmelze und Spuren von Hämatit-Ilmenit sowie schätzungsweise 5% Korund erhalten. Der Anteil der Schmelze ist sehr gross und beträgt mindestens 60%, wahrscheinlich 65 Gew-% der Menge des Ausgangstons; von den freigewordenen 7 Gew-% H_2O des Tons sind natürlich einige Prozente in der Schmelze gelöst.

Es soll eine Vorstellung von der Zusammensetzung dieser anatektischen Schmelze gegeben werden. Berechnet man die auf Grund der chemischen Analyse

des Ausgangstons bildbare Menge des Cordierits, dann ergeben sich 20·5 Gew-% Cordierit, was sehr gut mit den gefundenen 21% übereinstimmt. Man kann nun von der Analyse des Tons die Oxyde des Cordierits und ausserdem auch die Oxyde für schätzungsweise 5% Korund und 3% Hämatit-Ilmenit abziehen, dann erhält man für die Zusammensetzung der Schmelze (bezogen auf H_2O-frei) folgende in der 2. Spalte der Tabelle 3 aufgeführten Werte, welche zwar etwas unsicher bezüglich Fe_2O_3 und Al_2O_3 und sehr fraglich bezüglich TiO_2 sind. Trotzdem ist ein Vergleich mit Zusammensetzungen von Leukograniten (Johannsen, 1932) aufschlussreich, denn trotz der erwähnten Unsicherheiten ist die sehr grosse Ähnlichkeit der Schmelze mit der Zusammensetzung von Leukograniten unverkennbar.

Tabelle 3

	Ton B Gew-%	Schmelze Gew-%	Leukogranite Mittel	Leukogranite Bereich	
SiO_2	60·7	71·6	73·1	74–71	
Al_2O_3	23·8	15·7	14·8	16–13	Verhältnis der Komponenten in der Schmelze in
Fe_2O_3	4·2	1·4	0·4	0·6–0·1	
FeO	1·3	—	0·9	1·4–0·4	
MgO	2·2	—	0·4	1·0–0·1	
CaO	0·8	1·1	1·2	2·9–0·4	Gew-%
Na_2O	0·6	0·9	3·2	4·6–1·3	K-Feldspat 50
K_2O	5·2	7·5	5·6	8·9–3·5	Albit 8
TiO_2	0·8	? 1·2	0·2	0·5–0·0	Quarz 42
P_2O_5	0·4	0·6	0·2	0·6–0·1	100
	100·0	100·0	100·0		

Man erkennt aus der Tabelle auch, dass die Schmelze gegenüber der Zusammensetzung des Ausgangstons wesentlich weniger Al_2O_3 und wesentlich mehr SiO_2 und Alkalien enthält.

Berechnet man aus der Schmelzzusammensetzung das Verhältnis der Komponenten Albit, Kalifeldspat und Quarz (welche 90 Gew-% der H_2O-freien Schmelze bestreiten), dann ergeben sich die in der Tabelle angegebenen Werte. Diese Zusammensetzung liegt in dem Dreistoffsystem (Tuttle und Bowen, 1954) sehr nahe der für 2000 Atm H_2O-Druck bestimmten kotektischen Linie Quarz-Alkalifeldspat.

Die Zusammensetzung der anatektisch gebildeten Schmelze ist eine kotektische, die zwar grosse Ähnlichkeit zu Leukograniten und auch zu einigen Granitapliten hat (die meisten Granitaplite sind jedoch etwas ärmer an Al_2O_3 und etwas reicher an SiO_2), aber noch nicht einer "normal"- granitischen Zusammensetzung entspricht. Das kann auch nicht erwarter werden, weil die Na_2O-Komponente unseres Ausgangstons zu gering ist und daher der bildbare Albit-Anteil zu gering sein muss. Berücksichtigt man jedoch, dass in Gesteinen die Porenwässer erhebliche Mengen an Salzen gelöst haben,* von denen gerade in grossen Tiefen NaCl

* Für diesen Hinweis bin ich Herrn Kollegen W. von Engelhardt dankbar.

häufig sehr stark überwiegt, dann wäre es denkbar, dass sich bei der Metamorphose auch eine grössere Menge an Albitkomponente im Alkalifeldspat bilden könnte, welche dann natürlich auch in der anatektisch gebildeten Schmelze enthalten sein würde. Entsprechende Versuche laufen noch.* Es kann aber schon jetzt festgestellt werden, dass die bei der Metamorphose von weitverbreiteten illitreichen Tonen um 720° unter 2000 Atm H_2O-Druck gebildete anatektische Teilschmelze, die etwa 65 Gew-% des Ausgangsgesteins ausmacht, für die Petrogenese von auessrordentlicher Bedeutung ist.

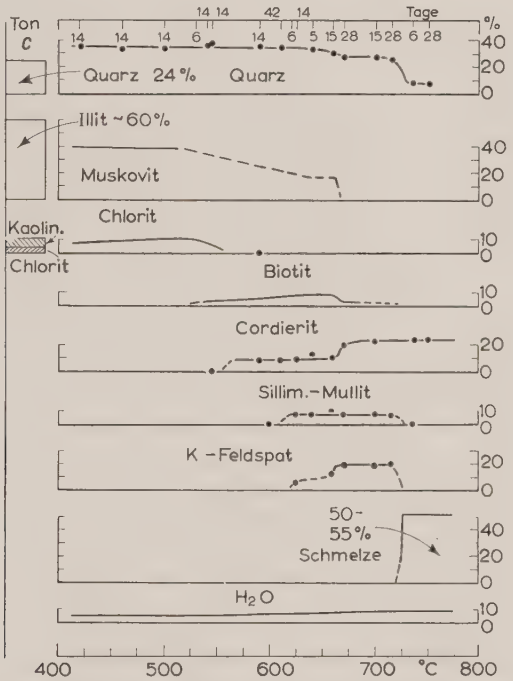


Abb. 5. Mineralumwandlungen bei der Metamorphose eines Illit-Quarz-Tons (Ton C) unter 2000 Atm H_2O-Druck.

Ton C. Der Ton C ist ein Dachziegelton von Heppenheim/Bergstrasse, der dem Illit-Ton von Fithian, Ton B, recht ähnlich ist. Gegenüber dem Ton B enthält Ton C etwas weniger Illit, dafür aber etwas mehr Quarz und geringe Mengen an Kaolinit und Chlorit und Spuren von Montmorillonit. Die chemischen Zusammensetzungen sind einander sehr ähnlich; Ton C hat gegenüber Ton B die gleiche Menge SiO_2; Al_2O_3 und Alkalien sind etwas niedriger, MgO und CaO etwas höher. Es war daher zu erwarten, dass die Metamorphose in prinzipiell gleicher Weise verlaufen würde. Die Experimente haben die Erwartung voll bestätigt und sind gleichzeitig auch eine gute quantitative Kontrolle zu den Versuchen mit dem Ton B. Denn die Mengen des gebildeten Biotits + Cordierits bzw. die Mengen des Cordierits, wenn er alleine ohne Biotit auftritt, sind in der Versuchsreihe mit dem Ton C wegen des etwas grösseren Mg, Fe-Gehalts des Tons etwas grösser als in der

* Zusatz während der Korrektur: NaCl in Tonen Liefert bei unseren Versuchen eine Albit-Komponente im Alkalifeldspat und im Plagioklas.

Versuchsreihe mit dem Ton B. Weiterhin ist die Menge des Alkalifeldspats etwas kleiner, weil Ton C etwas weniger Alkalien enthält, vergl. Abb. 4 und 5.

Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dass bei der Umkristallisation des Illits zu Muskovit + Quarz + Chlorit die gebildete, d.h. röntgenographisch nachweisbare Menge des Chlorits hier wesentlich grösser ist als bei der Versuchsreihe mit dem Ton B. Wie bereits gesagt, möchte ich das durch die bereits im Ton C vorhandenen geringen Mengen an Chlorit erklären, die als Impfkristalle gewirkt haben und eine kräftige Kristallisation von Chlorit in der relativ kurzen Versuchsdauer von 14 Tagen bewirkt haben. Zwar war bei der niedrigsten Versuchstemperatur von 420° die Versuchsdauer noch zu kurz, um die gesamte Menge des bildbaren Chlorits (etwa 10 Gew-%) röntgenographisch nachweisbar zu machen, aber bei 475°–500° war das der Fall. Die grösste Intensität des Chlorits hat die Interferenz (002); setzen wir ihre Intensität gleich 100, dann haben auf Grund von Zählrohrmessungen die Basis-Interferenzen des neugebildeten Chlorits folgende Intensitäten, Tab. 4.

Tabelle 4. Basisinterferenzen des neugebildeten Chlorits

d in Å	*hkl*	Intensität
14·1	001	35
7·05	002	100
4·70	003	23
3·53	004	45

Der Mineralbestand des metamorphisierten illitreichen Tons ist bis 525°C Muskovit + Chlorit + Quarz; es liegt also die Mineralkombination der Muskovit-Chlorit-Unterfazies der Grünschieferfazies vor. Oberhalb 525°C wird der Chlorit etwas abgebaut; es entsteht etwas Biotit. In der Reaktion Chlorit + Muskovit werden bei ca. 550°–560° Biotit + Cordierit gebildet (Abb. 5). Offenbar bedarf die Cordieritkristallisation einer etwas grösseren Aktivierungsenergie als die Biotitkristallisation. Denn bei gleicher Versuchsdauer war bei einer Temperatur von etwa 550°, bei der der Chlorit gerade vollständig abgebaut war, schon eine kleine Menge von Biotit nachweisbar, aber noch kein Cordierit; dieser stellt sich erst bei etwa 560° ein. Die Biotitbildung andererseits erfolgt unmittelbar mit dem Beginn des Abbaus des Chlorits. Es gibt daher bei unseren Versuchen einen kleinen Temperaturbereich zwischen dem Beginn der Biotitbildung und dem Ende des Chloritabbaus, zwischen 525° und etwa 550°, in dem Chlorit + Muskovit + Biotit + Quarz gemeinsam vorkommen. Oberhalb etwa 550° ist Chlorit abwesend, und Cordierit + Biotit + Muskovit + Quarz liegen vor, bis sich bei etwa 620° Sillimanit-Mullit und etwas K-Feldspat dazu gesellen. Bei der Versuchsreihe mit Ton B treten die beiden letzten Minerale erst ab 655°–660° auf. Gemeinsam ist natürlich, dass die maximal bildbare Menge des Alkalifeldspates (überwiegend K-Feldspat) dann auftritt, wenn vollständig der Muskovit und fast vollständig der Biotit in den Reaktionen verbraucht sind; das ist bei etwa 665° der Fall. Oberhalb dieser Temperatur bestehen nebeneinander K-Feldspat + Cordierit

+ Sillimanit-Mullit + Quarz + Spuren von Biotit und etwas Plagioklas. Diese Mineralkombination, die bis 715–725; beständig bleibt, gilt als kennzeichnend für die Pyroxen-Horn-felsfazies.

Mit der Temperatur von 715–725° ist die Grenze erreicht, bei der sich unter 2000 Atm H_2O-Druck eine Teilschmelze bildet. Bereits bei 715° konnten einige Glaskügelchen an der Wandung der Proben beobachtet werden. Bei 725°–730° ist der Schmelzanteil sehr gross: er macht gut die Hälfte nämlich 50–55 Gew-% des ehemaligen Tons C aus. In der Schmelze schwimmen 24–25% Cordierit, 8% Quarz und 3–5% eines Hämatit-Ilmenit-Mischkristalls.* Zu beachten ist, dass im Gegensatz zur anatektischen Teilschmelze des Tons B hier noch Quarz in der Schmelze erhalten geblieben ist. Das wird verständlich, weil der Ton C etwas weniger Alkalien für die Bildung von Feldspat enthält. Die Teilschmelze ist ja eine kotektische Schmelze aus Quarz und Feldspat (überwiegend Kalifeldspat), in der nur eine dem Feldspat proportionale Menge an Quarz aufgeschmolzen werden kann, so dass im vorliegenden Falle ein Teil des Quarzes zurückbleiben musste. Dass die Schmelze im wesentlichen eine. Alkalifeldspat-Quarz-Schmelze ist, konnte auch direk nachgewiesen werden. Lässt man nämlich z.B. die bei 735° gebildete Probe mit ihrem grossen Glasanteil bei z.B. 650° wieder hydrothermal kristallisieren, dann ist das Glas zu Quarz und Kalifeldspat ($\bar{2}01$ bei $4{\cdot}22_1$ Å $\approx$ 4–5% Ab-Komponente) und Spuren von Plagioklas kristallisiert.

Berechnet man wiederum aus der chemischen Zusammensetzung des Ausgangstons die Menge des bildbaren Cordierits (25·9 Gew-%; röntgenographisch wurden 24–25 Gew-% bestimmt) und und zieht die im Cordierit gebundenen Oxydkomponenten zusammen mit den noch in der Schmelze nachgewiesenen 8% Quarz von der Analyse ab, dann berechnet sich für die Zusammensetzung der Schmelze folgendes Verhältnis der drei Komponenten Quarz: K-Feldspat: Albit = 42 : 50 : 8† Diese Schmelzzusammensetzung ist dieselbe bzw. fast gleich derjenigen, die sich bei der Anatexis des Tons B gebildet hat. Auch die Temperatur ihrer Entstehung, nämlich 715°–725°, ist bei den beiden Tonen gleich; die Schmelzmengen jedoch sind—wie nicht anders zu erwarten—verschieden; sie betragen etwa 50–55% beim Illit-Ton C und 60–65% beim Illit-Ton B.

Petrogenetische Folgerungen und Zusammenfassung

Es sei vorausgeschickt, dass unsere Versuche zur experimentellen Metamorphose von Gesteinen noch nicht völlig den natürlichen Vorgängen entsprechen, weil der Salzgehalt der Porenlösungen bisher noch nicht berücksichtigt worden ist. Andererseits sind unsere Versuche bedeutend naturnäher als die sehr wertvollen hydrothermalen Untersuchungen an Zwei-, Drei- und Vierkomponenten-Systemen, weil von dem Viel-Komponentensystem natürlicher Gesteine, in diesem Falle waren es Tone, ausgegangen wird. Dadurch wird eine Anzahl von Mineralreaktionen erschlossen und Mineralparagenesen werden festgestellt, wie sie auch in der Natur

* Die Menge wurde durch Integration eines Dünnschliffs ermittelt.

† Würde man berücksichtigen, dass in der Schmelze auch noch etwa 4% Hämatit-Ilmenit-Mischkritsalle der angenommenen Zusammensetzung 2 : 1 vorhanden sind, dann werden als bildbare Menge des Cordierits 24·2 Gew-% berechnet. Das Verhältnis der Komponenten Quarz : K-Feldspat : Albit bleibt in der Schmelze fast dasselbe wie oben angegeben wurde, nämlich 43 : 49 : 8.

vorkommen. Alle Versuche wurden unter 2000 Atm H_2O-Druck, entsprechend einer Erdtiefe von 7–8 km ausgeführt.

(1) Ein besonders wichtiges Versuchsergebnis ist die Feststellung, dass kalkfreie Tone bei Temperaturen von etwa 700° anfangen, zu einem sehr grossen Teil schmelzflüssig zu werden. Beim kaolinitreichen Ton A, der 50–55% Kaolinit, 35–30% Illit und 15% Quarz enthält, ist bei etwa 725° eine Teilschmelze gebildet worden, welche 40 Gew-% des Ausgangstons ausmacht (bezogen auf die Menge des bei 105° getrockneten Tons). Die Illit-Quarz-Tone B und C, von denen nur Ton C etwas Kaolinit (5–10%) enthält, haben ebenfalls eine anatektische Schmelze gebildet, die bei 725° beim Ton C 50–55 Gew-% und beim Ton B bei etwa 735° sogar 60–65% beträgt. Die Menge der Schmelze ist bei diesen quarzhaltigen Tonen umso grösser, je grösser der Alkaligehalt des Ausgangstons ist; denn umso grösser

Tabelle 5

	Quarz	K-Feldspat	Albit	Menge der Schmelze
Kaolinit-Ton A	44	49	7	etwa 40 Gew-% bei 725°
Illit-Ton B	42	50	8	60–65 Gew-% bei 735°
Illit-Ton C	42–43	50–49	8	50–55 Gew-% bei 725°

ist die Menge des bei hoher Metamorphosetemperatur bildbaren Alkalifeldspats, der zusammen mit einer entsprechenden Menge von Quarz eine kotektische Schmelze bildet. In diesen Schmelzen kann, wie bei denjenigen der Illit-Tone B und C, eine geringe Menge von etwa 10% Sillimanit-Mullit und etwas Plagioklas (wie bei Ton C) gelöst sein, aber die Hauptkomponenten der hier gebildeten antaektischen Schmelzen sind Quarz und Alkalifeldspat. Da in den Tonen der Na_2O-Gehalt nur sehr gering ist, ist der Anteil der Albitkomponente natürlich auch nur gering. Die Berechnung des Verhältnisses der drei Komponenten Quarz, K-Feldspat und Albit in den anatektischen Schmelzen ergab trotz der Verschiedenheiten der drei Tone ein fast gleiches Verhältnis.

Dies ist ein schlüssiger experimenteller Beweis für die selektive Aufschmelzung; es sind kotektische Schmelzen. Sie sind gegenüber der Zusammensetzung der der Ultrametamorphose unterworfenen Gesteine erheblich verarmt an Al_2O_3, MgO, FeO und auch Fe_2O_3; diese Oxyde sind vor allem in den nicht mit geschmolzenen Mineralen Sillimanit-Mullit und/oder Cordierit und Hämatit-Ilmenit oder Korund gebunden. Andererseits ist die Schmelze erheblich reicher an SiO_2 und Alkalien als die Ausgangsgesteine.

Vergleicht man die Schmelzzusammensetzung mit den kotektischen Zusammensetzungen im System Quarz-K-Feldspat-Albit für 2000 Atm H_2O-Druck (Tuttle und Bowen, 1954), dann findet man, dass sie in der Tat sehr nahe der kotektischen Linie jenes "reinen" Systems liegen. Wenn auch die Schmelzen infolge zu geringer Albit-Komponente noch keine "normal"-granitische Zusammensetzung haben, so kommt sie doch derjenigen von Leukograniten und SiO_2-ärmeren Granitapliten recht nahe. Der Einfluss von Salzen der Porenwässer bezüglich einer Vermehrung

der Albitkomponente muss noch untersucht werden; aber schon jetzt steht fest, dass einerseits wegen der weiten Verbreitung der hier untersuchten Tone und andererseits wegen der grossen Mengen der Quarz-Alkalifeldspatschmelzen ihre petrogenetische Bedeutung kaum überschätzt werden kann. Ich möchte meinen, dass die nunmehr experimentell nachgewiesene kieselsäure- und alkalireiche Schmelze der Ichor, das granitische Poren-Magma ist, welches von Eskola (1948) und anderen als Agens der Migmatitbildung und Granitisation postuliert worden ist.

(2) Die bekannten hydrothermalen Untersuchungen amerikanischer Autoren über die Stabilität von Mineralen in demjenigen System, welches nur die das Mineral aufbauenden Komponenten enthält, führte zur wichtigen Kenntnis der oberen und/oder unteren Stabilitätsgrenze. Die Bedeutung für die Petrogenese liegt darin, dass die Stabilitätsgrenzen den maximalen Temperatur- und Druckbereich angeben, in dem das stabile Auftreten eines Minerals *möglich* ist. In Gegenwart anderer Komponenten jedoch können die Stabilitätsgrenzen engere sein. Das ist immer dann zu erwarten, wenn ein Mineral mit anderen Mineralen innerhalb eines Gesteinsverbandes eine Reaktion zur Bildung neuer Minerale eingeht, welche unter den *p-t*-Bedingungen stabiler sind. Darüber hinaus scheint auch die Gegenwart anderer, nicht an einer Reaktion beteiligter Minerale, d.h. die Zusammensetzung der Dampfphase, einen Einfluss auf die Stabilitätsgrenze zu haben. So wurde z.B. festgestellt (Ton A), dass die obere Stabilitätsgrenze des Pyrophyllits in Anwesenheit von Muskovit schon bei 522 $\pm$ 10°C liegt, aber nicht bei 575°, wie sie von Roy und Osborn (1954) für 680 Atm H_2O-Druck im "reinen" System bestimmt worden ist; (bei 2000 Atm muss jene Temperatur noch höher liegen). Weiterhin ist es völlig verständlich, dass Muskovit und Biotit in unseren Versuchen niemals bis zur Temperatur der oberen Stabilitätsgrenze der *isolierten* Minerale auftreten, weil jene Minerale bereits bei niedrigeren Temperaturen Reaktionen mit anderen Mineralen eingehen. In unseren Versuchen tritt Muskovit bis höchstens 675°, niemals bis 715° (Yoder und Eugster, 1955), der oberen Stabilitätsgrenze im "reinen" System auf; Biotit wurde bis 720° beobachtet, während seine obere Stabilitätsgrenze über 1000° liegen dürfte. Chlorit war bis 525° (Ton B) bzw. 550° (Ton C) nachweisbar, in Chloritschiefern nur bis 490° während Roy und Roy (1955) und Yoder (1952) im System MgO—Al_2O_2—SiO_2—H_2O die Bildung von Klinichlor bis herauf zu 700°–680° festgestellt haben.

Die Temperatur der *unteren* Stabilitätsgrenze eines Minerals wurde—wie zu erwarten—bei keiner unserer Mineralreaktionen unterschritten, bisweilen aber erheblich überschritten. So bildete sich Cordierit, dessen untere Stabilitätsgrenze bei 500° (Roy und Roy, 1955) liegt, im Falle der Metamorphose des Tons A erst bei 720°, in anderen Fällen jedoch bereits bei etwa 560° (Tone B und C).

Es ist somit klar, dass das *spezielle Mineralgemenge*—und damit auch, aber *nicht nur* der Chemismus—eines Gesteins ausschlaggebend für die Temperaturen und Drucke ist, bei denen im Zuge einer Metamorphose Minerale neugebildet werden bzw. wieder abgebaut werden. Es ist sicher nicht so einfach, wie es die Lehre von den metamorphen Fazies angenommen hat, dass nämlich nur der Chemismus eines Gesteins die in einem gewissen Temperatur- und Druckbereich stabile Mineral paragenese bestimmt. Denn wenn die drei Tone chemisch betrachtet

werden, dann haben sie alle $Al_2O_3 > (CaO + Na_2O + K_2O)$, d.h. sie haben einen "Überschuss an Al_2O_3," sie haben auch einen "Überschuss an SiO_2" und sie liegen alle in *einem* Feld des A–C–F–Diagramms; in bezug auf das A–K–F–Diagramm liegen alle drei Zusammensetzungen ausserhalb des Feldes K-Feldspat-Biotit-Muskovit, so dass sie alle keinen "Überschuss an K_2O" haben. Man sollte daher in gleichen Temperaturbereichen die gleichen Mineralkombinationen (natürlich in verschiedenen Mengen) erwarten; z.B. sollte man in einem bestimmten Temperaturbereich Cordierit + Sillimanit (oder Andalusit) neben anderen

Tabelle 6

	Sillimanit-Mullit		Cordierit		Biotit		K-Feldspat	
	Beginn	bis	Beginn	bis	Beginn	bis	Beginn	bis
Ton A	*525°*	>775°	*715°*	>775°	*670°*	700°	*665°*	705°
Ton B	*650–660°*	740°	*~560°*	>775°	*525°*	685°	655°	740°
Ton C	620°	725°	~560°	>750°	525°	720°	*620°*	725°

Mineralen erwarten. Wir stellten aber für das Auftreten von Mineralarten bei der Metamorphose der drei Tone Temperaturunterschiede fest, die so gross sind, dass man ein Überschreiten der Faziesgrenze (bisheriger Vorstellung) annehmen darf. Es wurde festgestellt, dass z.B. Cordierit bei den Tonen B und C bei und oberhalb 560° gebildet wird, aber beim Ton A erst bei 715°. Sillimanit-Mullit (Andalusit) wurde bei den Tonen B und C ab 620–660° beobachtet, bei Ton A dagegen schon ab 525°. Von 560–660° kommt also beim Ton B *nur* Cordierit, noch kein Sillimanit vor; von 525–720° kommt beim Ton A nur Sillimanit-Mullit und kein Cordierit vor, obgleich man in beiden Fällen nach den bisherigen Vorstellungen das gemeinsame Auftreten von Sillimanit und Cordierit hätte erwarten müssen. In der Tabelle 6 sind die Temperaturen aufgeführt, bei denen sich verschiedene Kristallarten zu bilden beginnen; ausserdem sind die Temperaturen unter der Spalte "bis" angegeben, bis zu denen die Minerale auftreten. Die jeweils grössten Temperaturunterschiede der beginnenden Kristallbildung, die beim Cordierit, Sillimanit-Mullit und Biotit mit 155–125° besonders gross sind, ergeben sich als Differenz der in jeder Spalte kursivgedruckten Temperaturen.

Es sind die besonderen Arten der Mineralreaktionen, die die Temperatur des ersten Auftretens bzw. des Endes eines metamorphen Minerals bestimmen. Die in Tab. 7 zusammengestellten Reaktionen, von denen einige schon bekannt sind, wurden für 2000 Atm H_2O-Druck ermittelt; es ist auch jeweils derjenige Ton angegeben, bei dessen Metamorphose die Reaktion und insbesondere die Temperatur festgestellt worden ist. Die Gleichungen besagen natürlich nicht, dass stets alle auf der linken Seite einer Reaktionsgleichung aufgeführten Minerale nach der Reaktion aus dem Gesteinsverband verschwunden sein müssen; denn häufig ist so viel von einer Mineralart im Gestein vorhanden, dass nur ein Teil für eine Reaktion verbraucht werden kann, ein Restteil also übrig bleibt.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, dass die Reaktion der Gleichung (h)

Muskovit + Biotit + Quarz → Cordierit
+ Sillimanit-Mullit + K-Feldspat + H_2O,

die im Ton B bei 655°–660° abläuft, im Ton C in zwei Teilreaktionen vor sich geht, nämlich zunächst die Bildung von Sillimanit-Mullit + K-Feldspat bei 620° [Gleichung (f)] und dann die Bildung von Cordierit + K-Feldspat [Gleichung (g)] bei 665°.

Tabelle 7. Reaktionsgleichungen

	Reagierende Minerale	Temp. C°	Reaktionsprodukte + H_2O	beobachtet bei Ton A, B oder C
a	Illit	<400	Muskovit + Chlorit (oder Serpentin) + Quarz	B, C
b	Kaolinit + Quarz	420	Pyrophyllit	A
c	Pyrophyllit	520	Sillimanit + Andalusit + Quarz	A
d	Chlorit + Muskovit	525	Biotit + Al-reicherer Chlorit + Quarz	C, wahrsch. B
e	Chlorit + Muskovit ± Quarz	550–560	Biotit + Cordierit	B, C
f	Muskovit + Quarz	620	Sillimanit + K-Feldspat	C
g	Muskovit + Biotit + Quarz	665	Cordierit + K-Feldspat	C
h	Muskovit + Biotit + Quarz	~660	Cordierit + Sillimanit + K-Feldspat	B

Von besonderem Interesse dürfte nun eine Zusammenstellung der in einem gewissen Temperaturbereich gemeinsam auftretenden Minerale sein (Tabelle 8), weil dadurch am ehesten Vergleiche zu den Mineralassoziationen metamorpher Gesteine gezogen werden können und weil nicht die einzelnen Minerale, sondern die Mineralassoziationen typisch für metamorphe Fazien sind; denn z.B. Cordierit für sich allein betrachtet ist bekanntlich ein "Durchläufer", der von der Albit-Epidot-Amphibolit- bis zur Pyroxen-Hornfels-Fazies auftreten kann; auch Biotit ist ein Durchläufer.

Durch Vergleich der hier für bestimmte Temperaturbereiche und für 2000 Atm H_2O-Druck experimentell ermittelten Mineralassoziation mit denjenigen der Metamorphite kann ein erster Versuch unternommen werden, einigen Mineralfazien Temperaturen zuzuordnen. Es muss jedoch ganz besonders betont werden, dass die angegebenen Temperaturen sich nur auf die hier untersuchten Ausgangsgesteine beziehen, und es ist zu erwarten, dass die eine Fazies kennzeichnenden Minerale bei ganz anderen Temperaturen auftreten, wenn z.B. gabbroide Gesteine an Stelle

von Tonen als Ausgangsgesteine untersucht werden. Das hat auch Eskola (1939, S. 341) schon geahnt, denn nachdem er mit Niggli sagte: "Eine Mineralfazies wird sich in der Regel als eine isophysikalische Serie erweisen, d.h. zu ihr gehörige Mineralbestände entstanden unter denselben Bedingungen," fährt er einschränkend fort: "Doch wäre es voreilig, ohne weiteres zu sagen, dass eine bestimmte Mineralfazies immer zugleich eine isophysikalische Serie sei. Hierin liegt eine Hypothese, die in der Aufstellung einer Mineralfazies nicht gemacht wird."

Tabelle 8. Mineralkombinationen in metamorphisierten kalkfreien Tonen (Ton A ist ein Kaolinit-Illit-Quarz-Ton, die Tone B und C sind Illit-Quarz-Tone)

Temperaturbereich	Mineralassoziation	Ausgangston A, B oder C
<400°–525° bzw. 550°	Muskovit + Chlorit + Quarz	B bzw. C
420°–525°	Pyrophyllit + Muskovit + Serpentin ± Quarz	A
525°–665°	Sillimanit-Mullit (Andalusit) + Muskovit + Quarz	A
525°–560°	Biotit + Chlorit + Muskovit + Quarz	C
	Biotit + Muskovit + Quarz	B
560–620° bzw. 655°	Biotit + Muskovit + Cordierit + Quarz	C bzw. B
620°–720°	Cordierit + K-Feldspat + Sillimanit-Mullit +	C
655°–725°	Quarz ± Biotit	B
	Bei Ton B Biotit nur bis 685°; *Muskovit* in geringer Menge *bis* 665–670° bei Ton B und C	
665°–715°	Sillimanit-Mullit + K-Feldspat + Biotit + Quarz	A
700°–720° Beginn einer Schmelz bildung	Bei 730° 740° 50–65% Schmelze + Cordierit ± Quarz ± Korund + Hämatit-Ilmenit	B und C
	Bei 725° 40% Schmelze + Sillimanit-Mullit + Cordierit ± Quarz ± Rutil	A

Dass die eine Fazies kennzeichnenden Minerale bei verschiedenen Ausgangsgesteinen auch bei verschiedenen Temperaturen (und konstant gehaltenem Druck) gebildet werden können, sei an folgendem Beispiel erläuert:

Die *Pyroxen-Hornfels*fazies wird gegenüber der Amphibolitfazies gekennzeichnet durch die *Abwesenheit* von Muskovit und Amphibolen; bei tonigen Ausgangsgesteinen treten Andalusit (Sillimanit) und Cordierit auf, und stets können auch K-Feldspat (Orthoklas) und Biotit anwesend sein. Für gabbroide Ausgangsgesteine sind Diopsid und Hypersthen an Stelle von Hornblende charakteristisch (Turner und Verhoogen, 1951). Hiernach ist für alle drei kalkfreien Tone die Grenze Amphibolit-/Pyroxen-Hornfelsfazies bei 670°–660° erreicht; denn bis zu jener Temperatur wird noch Muskovit beobachtet. Der Mineralbestand oberhalb 670°–660° ist typisch für Metamorphite der Pyroxen-Hornfelsfazies, wenn man an Stelle des Sillimanit-Mullits den möglicherweise metastabilen Andalusit (Turner und Verhoogen, 1951, S. 412) setzt: Cordierit und/oder Sillimanit, K-Feldspat, Quarz ± Biotit.-Behandelt man dagegen Basalte unter den gleichen hydrothermalen Bedingungen, dann wird noch bei 740° grüne Hornblende neben Biotit und Plagioklas erhalten (Winkler, 1954), also eine für die Amphibolitfazies typische Mineralassoziation. Yoder und Tilley (1956) haben seitdem entsprechende Versuche bei

noch höheren Temperaturen durchgeführt und festgestellt, dass bei 2000 Atm Hornblende noch bis etwa 930° vorhanden ist und dass sich Pyroxen ab etwa 900° bildet. Daraus muss geschlossen werden, dass die Obergrenze der Amphibolitfazies, die für kalkfreie Tone bei 760°–660° erreicht ist, für gabbroide Gesteine wesentlich höher liegt.

Unterhalb 665° bis 620° besteht bei der Metamorphose des Tons C die Assoziation Sillimanit + Cordierit + Biotit + Muskovit + K-Feldspat. Besonders wichtig ist hier das Auftreten des K-Feldspats *und* Muskovits. Denn diese Mineralassoziation gehört nach den gebräuchlichen Fazieskennzeichen wegen des Muskovits noch nicht in die Hornfelsfazies, und sie ist wegen des Feldspats nicht typisch für die ganze Amphibolitfazies sondern nur für den höchsttemperierten Teil der Amphibolitfazies, der mit Sillimanit-Almandin-Subfazies bezeichnet wird (Turner und Verhoogen, 1951). Mit Ausnahme der Sillimanit-Almandinsubfazies gilt für die Amphibolitfazies, dass K-Feldspat instabil ist in Gegenwart von K- und Ca-freien Mineralen wie Andalusit, Cordierit, Almandin und Anthophyllit, und dass an seiner Stelle Muskovit und Biotit eine stabile Mineralkombination bilden (Turner und Verhoogen, 1951, S. 447). Dies ist bei 660° beim Ton B der Fall, also bei derselben Temperatur, wo auch der Ton C die Grenze Pyroxen-Hornfelsfazies/höchsttemperierte Amphibolitfazies erreicht. Aber der so ähnliche Ton B bildet nicht eine für die Sillimanit-Almandin-Subfazies möglicherweise kennzeichnende Mineralassoziation, sondern behält bis 660° die Kennzeichen der normalen Amphibolitfazies, während der Ton C das nur bis 620° tut. Jedenfalls ist für *kalkfreie Tone die Untergrenze der Pyroxen-Hornfelsfazies mit* 670–660° durch unsere Versuche gut fundiert. (Tabelle 9).

Die Untergrenze der Amphibolitfazies gegenüber der Albit-Epidot-Amphibolitfazies ist noch nicht sicher festlegbar. Zwar treten die in der Amphibolitfazies anzutreffenden Mineralassoziationen Cordierit + Biotit + Muskovit + Quarz von 660° (bzw. 620°) bis 550° (bzw. 560°) bei dem Ton B (bzw. C) und Sillimanit + Andalusit + Muskovit + Quarz von 665° bis 525° beim Ton A auf, aber diese könnten auch in der zur Albit-Epidot-Amphibolitfazies gehörenden Aktinolith-Epidot-Hornfels-Subfazies auftreten. Da jedoch im letzteren Falle auch Chlorit anwesend sein sollte, darf wohl die *Untergrenze der Amphibolitfazies bei* 560° *bis* 525° (Ton C bzw. Ton A) gelegt werden. Demanch umfasst die gesamte Amphibolitfazies mit 110° (Ton C und Ton B) bzw. 140° (Ton A) einen relativ grossen Temperaturbereich, nämlich von 525 bzw. 560° bis etwa 665°C. Dieses Ergebnis entspricht nicht ganz der von Barth (1956) geäusserten Ansicht, wonach "it is now textbook knowledge that this facies (amphibolite facies) corresponds to an approximate temperature range of 400–600°C." Die Obergrenze wird zwar durch unsere Versuche ungefähr bestätigt, aber die Untergrenze liegt für die hier untersuchten Gesteine um mehr als 100° höher. Wo sie für andere Gesteine liegt, müssen weitere Versuche zeigen. Jedenfalls darf man nicht einen *gleichen* Temperaturbereich der Amphibolitfazies für alle Ausgangsgesteine annehmen.

Aus unseren Versuchen an Ca-freien Tonen lassen sich bezüglich der Temperaturgrenzen der Albit-Epidot-Amphibolitfazies noch keine genaueren Angaben machen, weil die kritische Mineralassoziation Albit + Epidot an Stelle eines An-reicheren Plagioklases nicht nachgewiesen werden kann. Andererseits beobachtet man aber

beim Ton C zwischen 550° bis 525° die Assoziation Chlorit + Biotit + Muskovit + Quarz und bei den beiden Tonen B und C unterhalb 525° nur Muskovit + Chlorit + Quarz (kein Biotit), also zwei Mineralassoziationen, die typisch für die Grünschieferfazies sind. Die Assoziation Chlorit + Biotit + Muskovit könnte zwar auch in der Albit-Epidot-Amphibolitfazies auftreten, da sie sich aber unmittelbar an die für die Muskovit-Chlorit-Subfazies der Grünschieferfazies charakteristische Mineralassoziation Muskovit + Chlorit + Quarz (bis 525;) anschliesst, ist die Zugehörigkeit der Mineralassoziation Muskovit + Biotit + Biotit + Chlorit (bis

Tabelle 9

Fazies	Obergrenze	Untergrenze	Ausgangston	Kennzeichen
Grünschieferfazies				
Muskovit Chlorit Subfazies	525°	<400°	B, C	Chlorit + Muskovit; *kein* Biotit
Biotit Chlorit Subfazies	550°	525°	C, B	Chlorit + Biotit + Muskovit
Amphibolitfazies	620°	560°	C	Cordierit oder/und Sillimanit
	660°	550°	B	(Andalusit) + Muskovit ±
	665°	525°	A	Biotit; *kein* Chlorit, *kein* K-Feldspat
Hochtemperierte Sillimanit-Almandin-Subfazies	665°	620°	C	K-Feldspat neben Muskovit + Cordierit + Sillimanit
Pyroxen-Hornfelsfazies	ca. 700°	670–660°	A, B, C,	Cordierit und/oder Sillimanit, K-Feldspat, *kein* Muskovit
Ultrametamorphose	—	700–725°	A, B, C,	teilweise Bildung einer kotektischen Schmelze

550;) zur Biotit-Chlorit-Subfazies der Grünschieferfazies wohl zwingend. Somit wäre die *Obergrenze der Grünschieferfazies mit* 550; *bis* 525; für die Tone B und C festlegbar. Nach unseren Versuchen grenzen die für die Grünschieferfazies kennzeichnenden Mineralassoziationen bei 525–550I unmittelbar an diejenigen der Amphibolitfazies, so dass die Stellung der Albit-Apidot-Amphibolitfazies auf Grund der bisherigen Versuche noch unklar bleibt. Die Tabelle 9 fasst die Temperaturen der Mineralfazies und ihre Zuordnung zu den metamorphen Fazies zusammen; es sei noch einmal betont, dass die Temperaturangaben *nur* für die hier untersuchten kalkfreien Tone als Ausgangsgesteine der unter 2000 Atm H_2O-Druck erfolgten Metamorphose gelten.

Die Untersuchungen werden an kalkhaltigen Tonen und anderen Ausgangsgesteinen fortgesetzt; es wird darüber an dieser Stelle berichtet werden.

Es ist mir ein herzliches Bedürfnis Herrn Feinmechanikermeister Friebertshäuser zu danken für den Aufbau und die Betreuung der Hydrothermal-Apparaturen, Herrn Dr. B. Brehler und Herrn cand. min. A. Kockel gebührt mein Dank für manche Hilfeleistung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für apparative Leihgaben.

Literatur

Barth T. F. W. (1956) Studies on gneiss and granite II. *Norske Vid. Akad. I Mat. Naturv. KL.* 1956. No 1.

Barić L. und Tajder M. (1954–55) Pyrophyllitschiefer von Parsovici. *Geol. Vjesnik* **8-9,** 187.

Bowen N. L. (1954) Experiments as an aid to the understanding of the natural world. *Proc. Acad. Nat. Sci. Philad.* **66,** 1.

Brown G. und Macewan D. M. C. (1951) In Brindley *X-ray identification and structure of the clay minerals.* Chap. XI, London.

Eskola P. (1939) in Barth, Correns, Eskola *Die Entstehung der Gesteine.* Berlin.

Eskola P. (1950) The nature of metasomatism in the process of granitization. *Intern. Geol. Congr. Great Britain,* 1948 *Part* III *London,* 1950.

Grim R. (1953) *Clay mineralogy.* New York, London, Toronto.

Jasmund K. (1950) Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Grössenordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera. Neues Jb. Miner., Mh. **63.**

Jasmund K. (1955) *Die silicatischen Tonminerale* Weinheim/Bergstr.

Johannsen A. (1932) *Descriptive Petrology.* Vol. 2. S. 122, Chicago.

Kennedy G. C. (1955) Meeting Mineral. Soc. Amer. und persönliche Mitteilung (1956).

Rooksby H. P. und Patridge J. H. (1939) An X-ray study of natural and artificial mullites. *Trans. Soc. Glass. Tech.* **23,** 238.

Roy D. M. (1954) The hydrothermal synthesis of andalusite. *Amer. Mineral.* **39,** 140.

Roy D. M. und Roy R. (1955) Synthesis and stability of minerals in the system MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Amer. Mineral.* **40,** 147.

Roy R. und Osborn E. F. (1952) Some simple aids in the hydrothermal investigation of mineral systems. *Econ. Geol.* **47,** 717.

Roy R. und Osborn E. F. (1954) The system Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Amer. Mineral.* **39,** 853.

Roy R. und Tuttle O. F. (1956) Investigations under hydrothermal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth* Vol. 1. p. 138. Pergamon Press, London.

Scholze H. (1955) Zum Sillimanit-Mullit-Problem. Ber. *Dtsch. Keram. Ges.* **32,** 381.

Turner F. J. und Verhoogen J. (1951) *Igneous and metamorphic petrology.* New York, Toronto, London.

Tuttle O. F. (1948) A new hydrothermal quenching apparatus. *Amer. J. Sci.* **246,** 628.

Weaver C. E. (1956) The distribution and identification of mixed-layer clays in sedimentary rocks. *Amer. Mineral.* **41,** 202.

Winkler H. G. F. (1954) Synthese von Hornblende und Biotit. *Naturwissenschaften* **41,** 574.

Yoder H. S. (1952) The MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-system and the related metamorphic facies. *Amer. J. Sci.* (Bowen Vol) 569.

Yoder H. S. und Eugster H. P. (1955) Synthetic and natural muscovites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **8,** 225.

Yoder H. S. und Tilley C. E. (1956) *Natural tholeiite basalt-water system* Vortragsreferat; Annual Meetings Geol. Soc. Amer.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, Vol. 13, pp. 70 to 75. Pergamon Press Ltd., London

SOME CURRENT PAPERS IN OTHER JOURNALS

I. S. Astapovich, **An Investigation of the Conditions of Motion of the Stony Meteorite, Staroje Pesyanoe.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

The meteorite fell in the Kurgan district in the early morning of 2 October 1933. The fall was accompanied by a bright fireball and a long enduring smoke train, illuminated by the rays of the sun. The phenomenon was observed over a large territory and more than 100 descriptions were collected. The height of disappearance of the fireball was found by graphical reduction: $H_2 = 42{\cdot}8$ km over the point $\varphi = 55° 31'$; $\lambda = 65° 39'$. The height of appearance $H_1 = 140$ km over the point $\varphi = 55° 36'$; $\lambda = 64° 31'$. The length of the true trajectory $L = 120$ km, the flight lasted $\tau = 8{\cdot}1$ sec, the mean atmospheric velocity $v = 14{\cdot}8$ km/sec. The horizontal co-ordinates are $a = 294°$, $h = 54°$, the equatorial co-ordinates—$\alpha = 39° 8'$, $\delta = +43° 6'$ (1933·0).

The substance of the meteorite is very brittle; the height of disappearance of the fireball is therefore correspondingly very high; numerous fragments fell to the earth. The maximum intensity of luminosity of the fireball $I = 5 \times 10^{10}$ international candles. The colour was yellow-orange and it was pear-shaped, the ratio of the length and diameter being 1·3, its true diameter, corrected for the effect of irradiation, was 40 m. The duration of incandescence of the particles of the fireball $\Delta\delta = l/v = 0{\cdot}03$ sec. The sparks were solid fragments or melted drops of considerable size (~0·5 cm). Sounds were heard simultaneously with the flight of the fireball. The usual acoustic phenomena, caused by ballistic waves, were heard by numerous eye-witnesses. The meteorite fell as a meteoritical shower, some of the specimens falling into a lake. Individual specimens are covered by a glass-like fusion crust. Meteorites were found on the prolongation of the projection of the trajectory.

I. S. Astapovich, **The Circumstances of the Fall of the Meteoritic Shower Pervomaisky Posiolok.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

The meteoritic shower fell on 26 December 1933 at 14 hr 42·5 min $\pm$ 3·2 min UT in the Ivanov district. The fall was accompanied by a bright fireball, observed at numerous points. The following elements of an atmospheric trajectory were derived from a graphical reduction: the height of disappearance (B) $H_2 = 2{\cdot}5 \pm 0{\cdot}7$ km, the geographical co-ordinates of the projection of this point being $\varphi = 56° 37'{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$; $\lambda = 39° 24'{\cdot}7 \pm 0'{\cdot}5$. The azimuth of the radiant $a = 125°$ (SE), the zenith distance $z = 30°$ or in equatorial co-ordinates $\alpha = 26°$; $\delta = +22°$ (corrected for zenith attraction). After the disappearance of the fireball some of its fragments disappeared at the height (C)$H_2 = 2{\cdot}1 \pm 0{\cdot}3$ km. We have no other case when meteoric fragments were seen so close to the Earth's surface. Between points (B) and (C) the fragments were seen during 2·51 sec. The angular velocity of the fireball was considerable. The true linear velocity was close to the parabolic ($v = 18$ km/sec). There was a bright flare of the fireball at point (B). It changed its colour from white at the beginning to blue-green at the end. It was of circular shape with a linear diameter of about 40 m. The sparks were either fragments or drops with a diameter of several millimetres. During 20 min after the disappearance of the fireball a smoke train was seen; being projected against the Moon it caused diffraction phenomena (Bishop's ring), the diameter of the particles was about 0·4 μ. Acoustic phenomena were registered simultaneously with the flight of the fireball. Strong ordinary sounds and mechanical phenomena were registered. Altogether 99 specimens, with a total weight of 66 kg, were collected. The shower spread over an area 3 $\times$ 2 km, elongated in the NW–SE direction.

I. T. Zotkin and E. L. Krinov, **An Investigation of the Circumstances of the Fall of the Kunashak Stony Meteoritic Shower.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

The meteoritic shower fell in the Chelyabinsk district on 11 June 1949. The fall was preceded by a large bright fireball observed over an area 700 km across. One hundred and thirty-two descriptions from 76 populated points were collected. Most of the data were obtained as a result of an interrogation of eye-witnesses at the places of observation.

The moment of fall from the best 36 observations was derived with sufficient accuracy, 3 hr 14 min UT or 8 hr 14 min LST. The end point of the visual trajectory of the fireball at which there was a flare and intense break-up, was fairly well marked. Therefore the trajectory is mainly determined by Niessl's method.

The projection and height of the end-point of the visual trajectory of the fireball: $\varphi = 56° 00'$, $\lambda = 61° 15'$, $H = 19{\cdot}6$ km, were determined from observations made at 18 points. The co-ordinates of the radiant were found by means of the poles of large circles, $A = 169°{\cdot}5$, $h = 23°{\cdot}2$ (relative to the horizon of the end point), 40 observations of the visible trajectory being used.

The fireball was noticed at a height of about 100 km and attained a considerable brilliance at a height of about 70 km. The velocity of the fireball was found to be 26·7 km. If the zenith attraction and diurnal aberration are taken into account the apparent radiant has the co-ordinates: $\alpha = 13$ hr 46 min; $\delta = +55°{\cdot}3$ (1949·0). The heliocentric velocity $v_h = 46{\cdot}8$ km/sec. The elongation of the apparent radiant from the apex is 153°·7. A hyperbolic orbit is hardly real, therefore a parabolic orbit has been calculated: $e = 1$, $q = 1{\cdot}015$, $i = 26°{\cdot}3$, $\Omega = 79°{\cdot}8$, $\omega = 179°{\cdot}8$, (1949·0), $T = 1949$, June $10^{d}{\cdot}541$. The encounter took place in the descending node a few hours after the body of the meteor passed the perihelion. The physical characteristics of the fireball are given in a table. The linear dimension of the head of the fireball shows a well defined linear dependence on the distance from the observer, the diameter at zero distance being 250 m. The flattening of the head of the bolide is in the mean 1·4, no influence of foreshortening was discerned.

The colour of the fireball, the mean of 59 estimations, was whitish yellow. From the illumination of the surroundings and a comparison of the brightness of the fireball with that of the sun, the luminosity of the fireball 10^{11} candles was found.

Most of the eye-witnesses noticed a sparking of the fireball and a breaking up into three large parts, the latter being confirmed by the finding of three large specimens. Acoustic and mechanical phenomena were observed over an area up to 150 km across. The acoustical field had an approximately circular form. An air-wave was registered by barographs at three meteorological stations. At several points electrophonic phenomena were observed.

The colour of the train of the fireball was white and dispersed within five minutes.

Within the limits of the ellipse of scattering 15 places of fall were found. The larger specimens weigh 120, 40 and 36 kg. The largest specimen broke into parts when falling. Altogether more than 200 kg of meteoritic matter were collected. The centre of the ellipse of scattering has the following co-ordinates: $\varphi = 55° 47'$; $\lambda = 61° 22'$, therefore the co-ordinate number is 0614·558.

Individual specimens have that morphological peculiarity that they have no fusion crust. The latter can be found only as small islands with melted edges on denuded convex and perfectly smooth surfaces of the specimens. The second peculiarity is the rounded form of the specimens, the third, the specimens consist of dark and light varieties.

The main mass of the meteoritic matter, including the three largest specimens, is now in the collection of the Committee on Meteorites of the Academy of Sciences of the U.S.S.R.

I. T. Zotkin and E. L. Krinov, **An Investigation of the Circumstances of the Fall of the Stony Meteorite Nikolskoje.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

The stony meteorite Nikolskoje fell on 6 March 1954 near the village Nilolskoje, Solnechnogorsky region, Moscow district. The inhabitants, and collaborators of the Committee on Meteorites A.N. U.S.S.R., collected 9 fragments, scattered over an area about 1 km across. The co-ordinates of the centre of the area are $\varphi = 56° 07'$; $\delta = 37° 20'$, hence the co-ordinate number 0373·561.

The fireball was observed over a large territory, including the Moscow and neighbouring districts. Eighty reports from eye-witnesses were received, 23 of these included angular measurements of the trajectory.

The moment of fall from the most reliable estimations is 15 hr 22 min ± 1 min UT, the duration of flight from 38 estimations is in the mean 5 sec.

The radiant of the fireball was found on a gnomonic projection of the celestial sphere. The equations of the large circles of apparent trajectories were solved by the method of least-squares. The co-ordinates of the radiant referred to the horizon of the point of intersection of the trajectory with the Earth are $A = 79°{\cdot}9$, $h = 37°{\cdot}3$. The point of intersection of the trajectory with the Earth was found as the point of intersection of lines of sight directed from different points towards the point of intersection of the trajectory, observed at the given, with the horizon. Its co-ordinates are $\varphi = 56°\ 03'$; $\delta = 37°\ 28'$.

The following are some of the anomalies of the fall of the Nikolskoje meteorite: a very weak dust train of short duration, very weak acoustic phenomena, the absence of a flare at the end point of the part of the meteoric body. Also unusual is the fact that the meteorite broke up after the region of vanishing, i.e. after losing cosmic velocity. The region of vanishing is not sharply defined. Therefore at first the trajectory was found on the whole as a straight line. Then it was ascertained which points of the trajectory each observer saw; because of errors the lines of sight do not intersect the trajectory. The point of the trajectory at the smallest angular distance from the erroneous point was assumed to be the observed point.

Points corresponding to the most reliable observations are distributed along the trajectory within the following limits of height—16·8–44·8 km. If we assume these to be the heights of the appearance and disappearance of the fireball, its average velocity is 9·2 km/sec.

In order to account for the resistance of the atmosphere we suppose that the velocity decreases according to an exponential law and that the fireball disappeared when its velocity was 4 km/sec. In such a case the pre-atmospheric velocity of the meteoric body reached 18 km/sec. It is moved along a parabolic orbit, its velocity would have equalled 20 km/sec. The following elements of an elliptical orbit have been derived: $a = 3{\cdot}80$, $e = 0{\cdot}765$, $i = 4°{\cdot}2$, $\Omega = 345°{\cdot}5$, $\omega = 140°{\cdot}2$, $T = 8{\cdot}3$ February 1954, $P = 7{\cdot}40$ years. The encounter took place in the descending node, the meteoric body catching up with the Earth.

The meteorite belongs to chondrites and is very friable.

L. G. Kvasha, **A Petrographic Analysis of the Stony Meteorite Nikolskoje.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

The total weight of the collected fragments of the meteorite is 5 kg, of these about 4·5 kg are kept in the collection of the Committee on Meteorites. The meteorite is represented by fragments and also pieces of fusion crust, crumbs, dust and separate chondrules.

The meteorite is friable and crumbles easily. It has a chondritic structure and belongs to the bronzite-olivine chondrites. According to the ratio of the silicate part to the metallic iron plus troilite it occupies a middle position among chondrites. The main mass of the meteorite is made up of chondrules, their size being from less than 0·01 mm to more than 3–4 mm. Chondrules with diameters 0·8–0·6 mm, 0·4–0·3 mm and more than 1 mm predominate. The largest of the discovered chondrules is of ellipsoidal form, weighs 1·6 g and has the diameters 16 mm, 12 mm, 8 mm. The chondrules have different forms, spherical predominating. On the surface of some chondrules openings of narrow cavities, evidently connected with the conditions of crystallization, were found, and inside some have a porous texture. Under the microscope nearly all known structures of chondrules were observed, but chondrules of porphyritic and eccentric-radial structure predominate.

A frequent blending of small chondrules with larger ones and a zoning of chondrules is characteristic.

The chondrules compose about 80–90 per cent of the meteorite by volume. The spaces between the chondrules are filled by a porous aggregate of irregular grains of iron, troilite and fragments of silicates. In some places the cementing mass shows a sintering of particles, and areas with a crystalline structure are observed.

The mean quantitative mineral composition of the meteorite in percentages by volume: olivine—76·54, bronzite—17·2, iron (kamacite)—4·41, troilite—1·8, chromite—0·06, there is a negligible admixture of albitic plagioclase (?), and apatite or merrilite (?).

According to the optical constants olivine contains 25–27 molecular per cent of Fe_2SiO_4 bronzite—17–20 molecular per cent of $FeSiO_3$.

The dark places are partly melted matter of the meteorite. Three zones are clearly discernible in the thin fusion crust.

The observed changes in the chondrules and cementing mass of the meteorite can be compared with sintering in artificially heated powdered chondrites and terrestrial welded volcanic tuffs. These changes are probably caused by the heat stored during the formation of the meteorite.

A. A. Yavnel, **The Classification of Meteorites According to their Chemical Composition.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

A consideration of the main principles of classification of meteorites leads to the conclusion that the primary characteristic should be their chemical composition. Of the different classifications the most correct from this point of view is that of Prior, which however needs further perfecting

Definite properties were found in the chemical composition of meteorites of all three classes which enabled their division into six subclasses: calcium-rich achondrites, calcium-poor achondrites, chondrites, siderolites (mesosiderites), lithosiderites (pallasites) and siderites. These differ in their total iron content, which is indicated in the ratio of the silicate and metallic phase. Depending on the principal composition of the phase (the content of FeO in silicates and Ni in the metal) the meteorites are divided into five groups, evidently related to the separate generative bodies.

This distribution is of a distinct character and reflects the genetic connections between different types of meteorites and can serve as a basis for their classification.

As a result of taking into account mineralogical and structural properties, a scheme of classification of meteorites according to their chemical-mineralogical composition and structure is defined.

An interconnection has been found between the quantity of FeO in silicates and the amount and composition of iron nickel in chondrites, mesosiderites and pallasites, which is called Prior's group law, as it is observed if meteorites of different groups are compared, but absent inside a given group.

A conclusion is made that the above law characterizes processes which took place before matter broke up into groups, i.e. before the formation of bodies from which meteorites originated.

A. A. Yavnel and M. I. Djakonova, **The Chemical Composition of Meteorites.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

At present investigations on the chemical composition of meteorite matter are being made in two directions. The first is the determination of the basic constitutents of meteorites of different classes. A generalization of these data led to the classification of meteorites depending on their chemical composition. The second is the determination of all the elements, including small admixtures in meteor matter according to their phases: metallic, silicate, and also in accessory minerals. A review of all data on the composition of meteorites enables the systematic study of their mineral content, structure and other properties and makes possible a closer approach to the determination of their origin.

As a result of a critical review of existing general investigations and separate data on the contents of the basic constitutents of meteorites, the composition of each subclass, divided into families according to groups, is given in the tables.

The change in the composition of meteorites of each group when passing from one subclass to another is clearly seen in the tables and this allows an opinion to be formed on the laminated planetary bodies from which the meteorites were formed.

The content of all the chemical elements found in meteoritic matter is given in a table. The results of recently published works have been taken into account and old data have been reconsidered.

A. A. Yavnel and M. I. Djakonova, **The Determination of Different Forms of Iron in Stony Meteorites.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

Iron is the most abundant chemical element in meteorites. It is found in meteorites of all classes, from 1–2 per cent in calcium-poor achondrites and up to 94 per cent in iron meteorites of the first group.

In stony meteorites iron is distributed mainly between the metal, silicate and troilite. The variation of its content in these constituents conforms to definite laws on the basis of which meteorites are classified according to their chemical composition. Hence the necessity of an accurate determination of the iron content of all three forms is evident.

The sulphide of iron can be found indirectly from the sulphur content in the sample. The methods used formerly for separating the metal from the silicate with the help of different reagents and magnets are on one hand complicated and insufficiently accurate, on the other inevitably connected with a polution of the fraction, which cannot satisfy the conditions of analyses.

In the present work an attempt is made to account for the mutual contamination of both fractions simultaneously, when the sample is separated magnetically. The degree of admixture of silicate in the magnetic fraction is determined by the ratio of the content of Si and Mg in it to their concentration in a non-magnetic fraction (α). The index of contamination of the non-magnetic fraction is determined by the ratio of the amount of Ni in this fraction to that in the magnetic fraction (β).

Adopting the corresponding values for iron in the magnetic (Fe_m) and non-magnetic (Fe_n) parts by means of a consecutive evaluation of the iron contamination of silicates in the magnetic part and that of the metal in the non-magnetic part, a formula was derived mathematically, with which the amount of metallic iron in the sample can be determined with sufficient accuracy

$$Fe_{met} = \frac{(Fe_m - \alpha\, Fe_n [1 + (1 + \alpha)\, \beta]}{1 - [\alpha(1 + \alpha)\beta^2/(1 + \beta^2)]}$$

The values on the right hand side are determined directly from the analyses.

This method was used for determining the amount of metallic iron in the Okhansk meteorite.

The method permits the determination of any amount of metallic iron and is of great importance in the analyses of achondrites, which contain a very small metallic phase.

V. I. Mikheyev and A. I. Kalinin, **The Application on the Röntgenometric Method for Determining the Composition of Meteorites.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

Specimens of stony meteorites and one tektite (moldavite) were investigated by the Debye method.

The debyegrams were photographed with cameras of 68·00 mm diameter, iron-radiation being emitted by an iron röntgen tube. The column of powder, crushed to 0·01–0·001 mm was pressed with the help of a capillary glass tube of 0·8 mm diameter. The exposure for 40 kV and 9 mA was three hours. The distances between symmetrical lines of the photograph were measured with a scale divided into 1/2 mm. The intensity of the lines was estimated by a ten-step scale. The correction for column absorption was made with rock salt by taking a special photograph of a mixture of the material investigated and 15–20 per cent sodium chloride.

The following data were derived from the debyegrams:

In the powder of the Novy Urej meteorite, prepared from black grains selected with the help of a binocular microscope, olivine, α-iron and a third crystalline component, which could not be identified, were found. It has been assumed that the latter belongs to pyroxene of the enstatite-hyperstene series.

The size of the unit cell of olivine of the meteorite Novy Urej was found to be $a = 4{\cdot}752$, $b = 10{\cdot}279$, $c = 5{\cdot}996$ kX.

From a comparison of the debyegrams obtained by the author for several samples of olivine with different known $FeSiO_4$ content, the linear dependence between the value of the interplanar distances of the line 004 and the content of Fe_2SiO_4 in olivine was confirmed and determined precisely and a new diagram for deriving the olivine number given. This dependence is given in an analytical form. According to this diagram olivine of the Novy Urej meteorite has the no. 24, which agrees with its mean refractive index $N_m = 1{\cdot}692$.

The size of the unit cell of iron $a = 2{\cdot}863 \pm 0{\cdot}001$ kX corresponds to 4 atomic per cent nickel content.

The debyegram for troilite from the meteorite Mordvinovka has been chosen as a standard. The size of the unit cell of troilite is $a = 5{\cdot}5941 \pm 0{\cdot}03$, $c = 11{\cdot}529 \pm 0{\cdot}004$ kX.

It was found that the crystallic phases of the fusion crust of the meteorite Mordvinovka are composed of olivine, magnetite and iron. From the size of the unit cell of olivine $a = 4{\cdot}776$, $b = 10{\cdot}279$, $c = 6{\cdot}008$ it has been determined as $(Mg_{2/3}Fe_{1/3})_2SiO_4$.

The reduced size of the cubic cell of the magnetite $a = 8{\cdot}370 \pm 0{\cdot}003$ kX is explained by the substitution of bivalent iron by trivalent, as the edge of the cell is a function of the radii of cations, expressed by a formula given by one of the authors in another paper. According to the diagram given, showing the dependence between the edge of the cell of spinel of the magnetite series and the radii of the cations, $x = 0{\cdot}25$ has been derived and the formula for the magnetite from the fusion crust of the meteorite Mordvinovka is $(Fe^{++}_{0{\cdot}75}\ Fe^{+++}_{0{\cdot}17})\ Fe^{+++}_{2}\ O_4$.

The debyegram of the powder from the achondrite Staroje Pesyanoe wholly coincides with that of enstatite. The debyegram of the achondrite Bishopville shows that its component pyroxene is closely similar to bronzite.

For obtaining the debyegram of the carbonaceous chondrite Mighei, powder was used which represents the total composition of this meteorite. However it was not possible to decipher completely the chemical composition of the Mighei meteorite, but it can be supposed that the carbonaceous matter present is amorphous carbon and that the main mass of its crystalline phase is a mineral of the chlorite-serpentine series.

The debyegram of three fractions (strongly magnetic, weakly magnetic and non-magnetic) of the powder from the Nikolskoje meteroite showed: (1) olivine, according to the size of the edge of the cell $c = 6{\cdot}008$, with the ratio Mg: Fe = 2 : 1; (2) enstatite and iron, of the latter $a = 2{\cdot}863$ kX, which corresponds to 4 atomic per cent content of nickel.

The debyegram of a tektite (moldavite) sample from the collection of the Leningrad Mining Museum showed that it is amorphous.

K. P. Massalskaya, **International Organizations on Meteorites.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

Information is given on the organization of the International Meteorite Commission at the 18 session of the International Geological Congress in London in 1948, the resolutions adopted at the 20 session of the Congress in Mexico on the further work of this commission and the setting-up of a sub-commission on meteorites at the ninth IAU meeting in Dublin in 1955.

K. P. Massalskaya, **The Meteoritical Institutions of the U.S.A.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

Information is given on the Nininger Museum of Meteorites, the Meteoritical Society and the Institute of Meteoritics of the University of New Mexico.

O. M. Rimskaya-Korsakova, **The Collection of Meteorites of the Geological Faculty of the Leningrad University.** From *Meteoritika* No. 15, 1957.

This is the first catalogue published giving data on the meteorites in the collection.

The average chemical composition of meteorites*

B. Yu Levin, S. V. Kozlovskaia, and A. G. Starkova

A critical review of data on the average chemical composition of meteorites reveals many serious errors due to unrepresentative samples, uncritical summaries, analytical methods, theoretical misconceptions, such as the "sulphide phase" of meteoric substance. (Some gross arithmetical errors in calculations of the metal: stone ratio in Chirvinskii's paper on meteorites collected for 1492 to 1950 were discovered by re-examining his manuscripts at the Academy.) Hence the current data on the dispersion and the abundance of the elements in the meteoritic substance are uncertain and the theories of its origin are not well established. (Re-evaluated chemical composition of stony, metallic, pure silica, pure metal, and troilite phases of meteoritic substance is given in Table 1.)

Table 1. Average chemical composition of meteoritic substance (per cent)

Li	$3{\cdot}2 \times 10^{-4}$	Ga	8×10^{-4}	Nd	3×10^{-5}
Be	$0{\cdot}9 \times 10^{-5}$	Ge	(4×10^{-3})	Sm	1×10^{-4}
B	$2{\cdot}6 \times 10^{-4}$	As	7×10^{-3}	Eu	3×10^{-5}
C	$4{\cdot}4 \times 10^{-2}$	Se	9×10^{-4}	Cd	$1{\cdot}6 \times 10^{-4}$
N	(1×10^{-4})	Br	$(2{\cdot}2 \times 10^{-3})$	Tb	5×10^{-5}
O	34·6	Rb	8×10^{-4}	Dy	2×10^{-4}
F	4×10^{-3}	Sr	$2{\cdot}2 \times 10^{-3}$	Ho	6×10^{-5}
Na	0·7	Y	5×10^{-4}	Er	$1{\cdot}7 \times 10^{-4}$
Mg	13·9	Zr	9×10^{-3}	Tu	3×10^{-5}
Al	1·4	Nb	5×10^{-5}	Yb	$1{\cdot}6 \times 10^{-4}$
Si	17·8	Mo	5×10^{-4}	Lu	5×10^{-5}
P	0·16	Ru	2×10^{-4}	Hf	8×10^{-5}
S	2·0	Rh	6×10^{-5}	Ta	3×10^{-5}
Cl	0·08	Pd	5×10^{-5}	W	$1{\cdot}7 \times 10^{-3}$
K	0·09	Ag	5×10^{-5}	Re	$1{\cdot}8 \times 10^{-7}$
Ca	1·6	Cd	2×10^{-4}	Os	$1{\cdot}1 \times 10^{-4}$
Sc	5×10^{-4}	In	2×10^{-5}	Ir	6×10^{-5}
Ti	0·07	Sn	2×10^{-3}	Pt	3×10^{-4}
V	8×10^{-3}	Sb	4×10^{-5}	Au	$2{\cdot}6 \times 10^{-5}$
Cr	0·25	Te	$1{\cdot}4 \times 10^{-5}$	Mg	(9×10^{-7})
Mn	0·20	I	1×10^{-4}	Te	$(1{\cdot}4 \times 10^{-5})$
Fe	25·6	Cs	8×10^{-6}	Pb	(2×10^{-4})
Co	0·09	Ba	7×10^{-4}	Bi	$(1{\cdot}6 \times 10^{-5})$
Ni	1·4	La	2×10^{-2}	Ra	$(1{\cdot}7 \times 10^{-12})$
Cu	(4×10^{-3})	Ce	2×10^{-4}	Th	2×10^{-5}
Zn	2×10^{-3}	Pr	8×10^{-5}	U	5×10^{-6}

By discarding the concept of the sulphide phase and by re-interpretation of available data, it is made to appear that the true stone: metal ratio in meteoritic substance as a whole is 6 : 1 and its density ca. 3·6 (not much different from the average density of the moon).

The re-calculated data show that the new data for Ga, Br, Rb, In, and Tl are more than twice as high as the accepted old but are 1/2 or less of the old for Be, K, Sc, Ti, V, Cu, Zn, Ge, Se, Sr, Y, Nb, Ru, Pd, Ag, Sn, Ba, Sm, Ta, Pb, Ra, Th, U. (Summary in Table 1.) (Volatile elements and those forming volatile compounds were not considered in the review, inasmuch as both the earth and the meteoritic substance originated in the inner and the sun heated part of the proto-planetary cloud.)

*From *Meteoritika* **14**, 38–53, 1956. (Sredrii khimicheskii Sostav meteoritov.) Three figures, 6 tables and 36 references. Abstracted by V. P. Sokoloff, May 1957.

The present state of the problem of age measurements in meteorites*

E. K. Gerling and K. G. Rik

The helium method is poorly suited for the problem because both ^3He and ^4He develop in meteorites in consequence of cosmic radiations, while the radiogenic helium is practically entirely ^4He. Although $^3He : {}^4He = 1{\cdot}3$ for cosmic helium, by assumption, there is no direct proof of the validity of this ratio and there is a serious difference between results obtained by the He and the Ar methods. Stony meteorites are always "older" than iron-nickel meteorites. Assumption and extrapolations employed in such connections, e.g. by Martin, need be taken most critically.

The argon method appears to be suited for stony meteorites. It develops, however, that recrystallized or altered chondrites are shown to be "younger" than unaltered chondrites, by this method, with some few exceptions. The age data for altered chondrites should be taken as indications of time elapsed since their latest alterations only. By the argon method, the meteoritic substance appears to have become solid at least 4 to 4·5 billion years ago and, consequently, the age of the solar system appears to be at least that great.

The lead method, as applied to the isotopic composition of Pb in meteorites, has yielded promising results. Curves for ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb in the time-isotope diagrams intersect the curves of Vinogradov for the earth's crust at the following points respectively: 4·3, 4·5, 4·7 billion years. By independent findings for the earth's crust, the accumulation of radiogenic Pb was accelerated abruptly ca. $4{\cdot}9 \times 10^9$ years ago. Extrapolation of the ^{207}Pb curve to zero-time suggests $7{\cdot}5 \times 10^9$ years as the age of chemical elements.

More data are needed, however, and all findings and conclusions here presented must be regarded as tentative.

Merrilite-bearing crystalline chondrite "Zavétnoe" (co-ordinate number = −0439·471†)

L. G. Kvásha

The meteorite fell on 4 December 1952 at 16 hr 30 min Moscow time; it penetrated 5 to 7 cm into soft soil and was taken out within 3 min, while still warm, in two fragments. The total dimensions were $11{\cdot}5 \times 6{\cdot}5 \times 3{\cdot}5$ cm and the aggregate shape was a tetragonal pyramid.

The crust of the meteorite is brown-black and thin, and a fine black small vein cuts through the main body at 0·3 to 4·5 cm below the surface; a troilite film shows next to the vein, in a fresh exposure.

The meteorite consists of a granular aggregate, chiefly olivine with some rhombic pyroxene in the dark minerals. Vestigial textures are recognizable despite an intensive re-crystallization. This stony meteorite is a merrilite-bearing cronzite-olivine recrystallized veined chondrite.

Merrilite is visible microscopically as sparse accumulations of white granules. It shows in thin sections as lens-like aggregates of colourless irregular grains. This mineral is $3CaO{\cdot}Na_2O{\cdot}P_2O_5$ with 6 p.p.m. or traces of chlorine, with sp. gr. $= 3{\cdot}10 \pm 0{\cdot}2$ and the maximum $Ng = 1{\cdot}623 \pm 0{\cdot}002$, a very low double refraction and a locally wavy extinguishment. On Fédorov's table it behaves like a mono-axial negative mineral.

The chondrite has the following composition, in volume per cent: olivine 88·1; bronzite 4·9; nickel-iron 3·5; troilite 3; maskelynite and others 0·5. Chemically, in weight per cent it is: SiO_2 39·6; FeO 20·2; MgO 40·2, which does not include Na_2O from the plagioclase-albite, merrilite, and maskelynite.

* From *Meteoritika* **14**, 56–61, 1956. (Sovremerroe Sostoiarie opredeléniia Vózrasta jmeteoritov.) Three figures, 2 tables and 6 references. Abstracted by V. P. Sokoloff, May 1957.

† From *Meteoritika* **14**, 75–86, (Merrilítosoderzháschií kristallícheskií khondrit Zarétroe, KCh = −0439,471.) Nineteen figures, 1 table and 8 references. Abstracted by V. P. Sokoloff, May 1957.

Note: The following article (ca. 4000 words) is partly a review, partly an essay, partly a report on some original findings at the Alma Ata Obtervatory. Its substance is important but its organization is valuable, tending to be disorderly. My abstract is too long and is subject to editing. V.P.S.

In reference to admixtures in certain minerals of the Sikhóte-Alín iron meteorite*

A. A. Yavnél'

Individual inclusions of troilite and schreibersite in the iron-nickel meteorite were examined spectrographically in order to ascertain type, magnitude, and distribution of the admixtures they contained. Nine separate meteorites, from the same shower, were examined also.

Percentages of Ni, Cu, Cr and Mn in the troilite were obtained by analysis. The results for one meteorite and the average of all nine were respectively as follows: Ni, 0·058 and 0·056; Cu, 0·054 and 0·14; Cr, 1·32 and 1·10; Mn 0·029 and 0·023. The corresponding values for schreibersite were: Co, 0·096 and 0·052; Cu, 0·005 and 0·011; Cr, 0·007 and 0·012; Mg, 0·0011 and 0·0009.

The above magnitudes are two to four times as high as the error of the analyses.

It may be seen that the admixtures may be present in varying quantities, possibly because of diffusions into and from the iron-nickel matrix of the inclusions. This possibility was tested by determining Ni, Cu, Cr, and Mn in the outer and in the inner parts of four inclusions of troilite (forty-five samples in all).

The variations in Cu, Cr, Mn are not related to the size or to any part of the inclusions. Ni, on the other hand, increases significantly from the core to the periphery of the inclusions (e.g. from ca. 0·04 to ca. 0·06 to 0·1 per cent) and the more so in the smaller ones, possibly by a diffusion from the Fe-Ni matrix into the troilite.

Different aspects of manifestations of cosmic dust substance†

V. G. Fesenkóv

Cosmic dust manifests itself by the absorption and partial scattering of light and only rarely in gravitation. Its individual clouds are recognizable to the distance of 10^3 par sec; beyond this they coalesce into a light-absorbing background.

Light is absorbed by the dust in proportion to its wavelength. Therefore some of the distant stars appear more red than they really are. The light-absorption may be ascertained by the colour-excess equation or by the recently improved statistical method. Doubtful as the results may be, they are encouraging in the case of the dark elongated fibrous dust nebulae, e.g. the *NGC* 6960 in the Swan.

The gas ratio of the dust is highly variable, even in the same cloud. Thus the "Tripartite nebula" in Sagittarius is chiefly dust in one part and chiefly gas in the other. Structures of the gas and of the dust components are generally the same. The dust requires a dense stellar background for its identification, while the gas may be observed directly, e.g. in the red H_α emissions of hydrogen.

A dark fibrous-structured system in the McDonald nebula 12 in Cepheus shows fibres ca. 20 in. wide with the total light-absorption of 2–3 stellar magnitudes and the coefficient of linear absorption of 10^{-17}. The absorption is not due to the ordinary screening. The particle-size distribution is shown to be inversely proportional to r^5. The space density is due chiefly to the finest and the most optically-active fraction.

By assumptions, if the specific gravity of the cosmic dust is 10^{-36}, the dust clouds are at least five times as dense. Thus the space dust may form relatively dense and large structures having very low temperatures. This is important in the genesis of cosmic bodies.

Measurements show practically no scattering of light, e.g. by the dust west of *NGC* 6960. However, there is some scattering by dust inclusions associated with luminous gas, e.g. in the "horsehead" of dust wedged into the *IC* 434 nebula (Orion) whose margin facing the nebula is luminous and relatively dense. The same holds for the nebula in the Unicorn. The "globules" are mere dark inclusions, but not proto-stars that are faintly luminous in the yellow light. They are not independent in space, but are found only in association with the dust-gas, e.g. as in the vicinity of ϕ Orionis, and elsewhere. The globules could not be detected in *NGC* 7000

* From *Meteoritika* **14**, 87–91, 1956. (O punesish v nékotoryk mineralah Sikhote-Alínskogo zheteznogo meteoritika.) Three figures, 3 tables and 2 references. Abstracted by V. P. Sokoloff, May 1957.

† From *Meteoritika* **14**, 92–100, 1956. (Raztíchrye aspékty proiavlériia kosmécheskoi pylevór mateii.) Abstracted by V. P. Sokoloff, May 1957.

near α Cygni. Their density is about the same as that of the dust clouds; their structures may be single, bridged, or chain-like.

The rare gravitational manifestations of the dust are apparent in the great nebula of Orion, where the total of dust, gas, and stars, previously believed to be 41,000 $\times$ the sun, may be $1{\cdot}5 \times 10^6 \times$ the sun by more recent analysis. The bulk of this substance appears to be dust. Streamers of dust form the turbulent core of this nebula; a mixture of dust, globules, gas, and probably asteroid-sized meteoritic substance,—a favourable environment for the generation of stars.

Luminosity of dust clouds is due to a scattering of light received by them from stars, e.g. as in the Pleiades or in nebulae *IC* 431, *IC* 432, *IC* 435 in Orion, etc. It may be noted that, in the Pleiades, there is no genetic relationship between the stars and the dust.

Dusty nebulae surrounding some stars are best represented by spherical models. Density of the dusty cloud enveloping the sun decreases apparently toward the periphery of the solar system and sun-dust association is not likely to be due to chance. Some stars in the *B*5 and *B*6 classes, however, repel the dust, wherever the gravitation is out-balanced by the radiation-repulsion.

Origins of coarser solid particles in space remain obscure, although the role of the dust is not to be denied in cosmic evolution. It is difficult to visualize the origin of stars without the dust; the dust undoubtedly takes part in the formation of known meteoritic substance.

ANNOUNCEMENT

The Editor-in-Chief of the Soviet geochemical journal *Geokhimiya* has informed the Editors of *Geochimica et Cosmochimica Acta* that his journal will welcome original papers from abroad for primary publication. They may be for exclusive publication in *Geokhimiya*, or may be published simultaneously there and in *Geochimica et Cosmochimica Acta*. If a paper is for *Geokhimiya* only, the manuscript and pertinent correspondence should be addressed to: Prof. A. P. VINOGRADOV, V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Academy of Sciences, U.S.S.R., Moscow B-133, U.S.S.R. If it is for simultaneous publication in both journals, a duplicate manuscript should be sent to the appropriate editor of *Geochimica et Cosmochimica Acta* and copies of all correspondence should be sent to both journals.

REPORT OF MEETING

The Seventh Conference on Meteorites in U.S.S.R.

F. A. PANETH

From 14 to 17 November a Conference on Meteorites took place in Moscow, convened by the Committee on Meteorites of the Russian Academy of Sciences. The papers read at this Conference will be published in full in the Russian journal *Meteoritica*. A comprehensive report on the Conference has been prepared by the Committee's Secretary E. L. KRINOV.

A German translation of Mr. KRINOV's report has appeared in *Chemie der Erde* (1957) **19,** 86–110, and we recommend to all interested this German rendering of Mr. KRINOV's report on a Conference which was distinguished by many valuable contributions. It is not intended to publish an English translation.

INFORMATION FOR CONTRIBUTORS

I. GENERAL

1. Papers on geochemistry should be submitted to the editors for the appropriate country or language (*Papers on cosmochemistry should be sent to Prof. F. A. Paneth, F.R.S.*). Papers submitted for publication will naturally be judged from the standpoint of scientific originality and novelty. Technical details of apparatus used in scientific investigation can, however, be presented in brief notes. Critical comments or preliminary results requiring early publication should be submitted as letters to the editors. Where possible, letters should be confined to 500 words. The preparation of progress reports and review articles will be invited by the editors from time to time. The journal appears as independent and complete numbers, which are combined into volumes of about 300 pages.

2. Only papers which have not been previously published can be accepted. Authors must agree not to publish elsewhere a paper submitted to and accepted by *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

3. Fifty reprints of each paper are provided free. Additional copies can be purchased if ordered at the time the first proofs are returned. A reprint order form will accompany first proofs.

II. SCRIPT REQUIREMENTS

1. Scripts must be written in one of the three official languages—English, French, or German.

2. The script should be typed (not a carbon copy). The text must be ready for printing and should be carefully checked for errors. Authors will receive proofs for correction.

3. Illustrations should accompany the script, mounted on separate sheets. Line diagrams that require to be redrawn should include all relevant details. Half-tone illustrations should be restricted to the minimum necessary. Photographs should be enlarged sufficiently to permit their clear reproduction, and if words or numbers appear on them, two copies should be sent, one clearly printed and the other without inscription. All illustrations should be provided with descriptive legends, which should be given on a separate sheet.

4. References in the text should be given by quoting the author's name and year of publication, i.e. AHRENS (1952). **Full references should be listed at the end of each paper, in alphabetical order, in the following manner:**

AHRENS L. H. (1952) *Geochim. et Cosmochim. Acta* **2**, 168

and should include the standard abbreviated title of the journal, year, volume number, and page number.

5. The text of articles submitted should be concise and in a readily understandable style. The technical description of the methods used should only be given in detail when such methods are new. The essential contents of each paper should be briefly recapitulated in an abstract in English. Such an abstract may, however, be submitted by the author in the language of the original typescript for translation into English by the editorial staff.

6. To conserve space, authors are requested to mark less important portions of the paper (such as description of methods, record of experimental results, etc.) for printing in smaller type.

FILED IN STACKS
MAR 3 1958

THE GEOCHEMICAL SOCIETY

OFFICERS

EARL INGERSON, President
JULIAN R. GOLDSMITH, Vice-President
JOHN C. MAXWELL, Secretary
GEORGE T. FAUST, Treasurer

COUNCILLORS

J. W. GREIG, 1956–1957
WILLIAM W. RUBEY, 1956–1957
WILLARD F. LIBBY, 1956–1958
HATTEN S. YODER, JR., 1956–1958
JOHN A. S. ADAMS, 1957–1959
ALFRED O. NIER, 1957–1959

COMMITTEES

Auditing Committee:

SAM ZERFOSS, Chairman
WILLIAM L. HILL
J. TREGONING

Constitution and By-Laws Committee:

MICHAEL FLEISCHER, Chairman
JULIAN R. GOLDSMITH
DENIS M. SHAW

Education Committee:

J. A. S. ADAMS, Chairman
H. D. HOLLAND
K. B. KRAUSKOPF

Membership Committee:

H. R. ALDRICH, Chairman
H. N. FISK
R. M. GARRELS
WILLIAM W. RUBEY

Nominating Committee:

JOHN W. GRUNER, Chairman
LEONARD G. BERRY
S. E. CLABAUGH
WILLIAM T. PECORA
D. E. WHITE

Program Committee:

O. F. TUTTLE, Chairman
HOWARD T. EVANS
GORDON J. F. MACDONALD

Publications Committee:

ARIE POLDERVAART, Chairman
JULIAN R. GOLDSMITH
E. WM. HEINRICH
JOHN C. MAXWELL
L. R. WAGER

Research Committee:

R. A. ROWLAND, Chairman
CHAS. G. DODD
T. G. THOMPSON
GEORGE W. WETHERILL
(including Regional Vice-Presidents)
Africa: LOUIS H. AHRENS
Asia: KEN SUGAWARA
Australia and Oceania: W. S. FYFE
Europe: C. W. CORRENS
North America: GEORGES ORDONEZ
South America: RUI RIBEIRO FRANCO

Seal Committee:

ALVIN VAN VALKENBURG, JR., Chairman
MARGARET D. FOSTER
ED ROEDDER
JEWELL GLASS

Tellers Committee:

ALLEN SINNOTT, Chairman
T. E. GILLINGHAM
A. S. WILKERSON